

UNIVERSIDAD DE ALCALÁ  
FACULTAD DE CIENCIAS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FÍSICA



CARACTERIZACIÓN DE POLÍMEROS  
FOTOCONDUCTORES MEDIANTE CROMATOGRAFÍA  
CON DETECCIÓN MÚLTIPLE, TÉCNICAS DE  
FLUORESCENCIA Y MECÁNICA Y DINÁMICA  
MOLECULAR

**TESIS DOCTORAL**

que presenta

**NATALÍ FERNÁNDEZ PEÑA**

Dirigida por

**Prof. Dr. Francisco Mendicuti Madrid**

**Profa. Dra. M<sup>a</sup> Pilar Tarazona Lafarga**

Alcalá de Henares, 2011

**FRANCISCO MENDICUTI MADRID**, Catedrático del Departamento de Química Física de la Universidad de Alcalá,  
y **M<sup>a</sup> PILAR TARAZONA LAFARGA**, Catedrática del Departamento de Química Física de la Universidad de Alcalá,

CERTIFICAN:

Que la presente Memoria titulada: **“Caracterización de Polímeros Fotoconductores Mediante Cromatografía con Detección Múltiple, Técnicas de Fluorescencia y Mecánica y Dinámica Molecular”**, ha sido realizada por Dña. Natalí Fernández Peña en el Departamento de Química Física de la Universidad de Alcalá, con nuestra inmediata dirección y autorizamos su presentación para que sea calificada como Tesis Doctoral.

Alcalá de Henares, Septiembre de 2011

Fdo:

Dr. Francisco Mendicuti Madrid

Dr. M<sup>a</sup> Pilar Tarazona Lafarga

**GERARDO R. ECHECERRÍA GOROSTIDI**, Director del Departamento de Química Física de la universidad de Alcalá

INFORMA:

Que el trabajo descrito en la presente Memoria titulada: **“Caracterización de Polímeros Fotoconductores Mediante Cromatografía con Detección Múltiple, Técnicas de Fluorescencia y Mecánica y Dinámica Molecular”**, ha sido realizada por Dña. Natalí Fernández Peña en el Departamento de Química Física de la Universidad de Alcalá, bajo la dirección de Dr. Francisco Mendicuti Madrid y Dr. M<sup>a</sup> Pilar Tarazona Lafarga, reúne a su entender todos los requisitos necesarios para su defensa y aprobación como Tesis Doctoral.

Alcalá de Henares, Septiembre de 2011

Fdo:

Dr. Gerardo R. Echecerría Gorostidi

## ABSTRACT

Several N-vinylcarbazole/Vinyl p-*tert*-butyl-benzoate, N-vinylcarbazole/ 4-Vinylbi-phenyl copolymers of different molar monomer compositions and their respective homopolymers have been synthesized by free-radical polymerization. Molar copolymer compositions determined by elemental analysis provides reactivity ratios of approximately 1.5 and 0.7 for VCz and V*t*BBz and 0.64 and 1.6 for VCz and VBPh monomer in N-vinylcarbazole/Vinyl 4-*tert*-butylbenzoate and N-vinylcarbazole/ 4-Vinylbiphenyl copolymers respectively.

Their solution properties were characterized by size-exclusion chromatography (SEC) coupled with a differential refractive index (RI) and multiangle light scattering (MALS). Differential scanning calorimetry (DSC) was also used to investigate the glass transition temperatures,  $T_g$ . The glass transition temperatures of copolymers with a high content of VCz moieties deviate from Flory-Fox or Gordon-Taylor equations. Nevertheless, they fit the Johnston equation perfectly. For N-vinylcarbazole/Vinyl p-*tert*-butyl-benzoate polymers, molecular weight distributions obtained by SEC measurements show that the molecular weights of copolymers are much smaller than those of the corresponding PVCz and PV*t*BBz homopolymers. For N-vinylcarbazole/4-Vinylbiphenyl polymers, the dependence of molecular weight on elution volume in THF shows a relationships that is linear for all the polymers, which indicates a good chromatographic separation. The molecular weight range is very similar for all the copolymers in both solvents.

In addition, steady-state fluorescence emission spectra in a dilute solution of several fluid and non-fluid solvents were obtained to study the influence of monomer composition on the intramolecular excimer formation between carbazole groups. The amount of excimers strongly depends on the solvent nature and copolymer composition. Fluorescence depolarization and quenching measurements of the copolymers in dilute solution of several fluid solvents and in a rigid PMMA matrix were performed to study the effect of copolymer composition on the intramolecular energy transfer (IET) between carbazole groups (Cz) along the polymer chain. IET efficiency, as the amount of intramolecular excimer formation, monotonically increases with the Cz content up to reaching a number average sequence length of carbazole, which depends on the

comonomer nature, where a plateau is reached.

Molecular Dynamics (MD) simulations on iso- and syndiotactic PVCz and copolymer fragments were used to obtain the probability of the conformations that satisfy excimer requirements, as well as the different parameters related to the efficiency for the IET process between Cz units along the polymers chain separated by a different number of spacer units, Cz, tBBz or BPh. Most of the intermolecular Cz excimers are due to Cz-Cz interaction between adjacent chromophores. *Nevertheless*, some Cz-tBBz-Cz and Cz-BPh-Cz, mainly syndiotactic, sequences could also contribute to the excimer population. The low molecular weight copolymers make neglect the long-range population of intramolecular excimers. MD also demonstrates that the Cz group can transfer its excitation energy very efficiently to not only an adjacent Cz chromophore but also to other Cz groups located (four or even five units) further along the polymer chain, whatever the Cz groups transferring the energy are, Cz, tBBz or BPh. The large initial increase of the IET efficiency with the number average length of carbazole sequences,  $\langle n_1 \rangle$  experimentally observed, is obviously due to the increase in the number of the Cz-Cz sequences and the possibility for each Cz to efficiently transfer its excitation energy up to 5-6 units further. The decreases in the slope and the near plateau at larger  $\langle n_1 \rangle$  values are due to the fact that intramolecular excimers that reach the larger constant population at similar  $\langle n_1 \rangle$  values, act by trapping the transfer energy between Cz groups.

A mí familia, en especial a mi tía Julia,  
por enseñarme el poder de la buena vibra!

Un sincero agradecimiento a mis Directores, Francisco Mendicuti M. y M. Pilar Tarazona L., por todo el tiempo que me han dedicado, por sus sugerencias e ideas. Puedo decir que son excelentes profesores, pero por sobre todo, son excelentes personas. Os agradezco sinceramente el respaldo y la ayuda que me habéis prestado desde que llegué.

Tengo que agradecer igualmente a todo el Departamento de Química física de la Universidad de Alcalá por su acogida y el apoyo recibido durante estos años. Especialmente a M<sup>a</sup> José (MJ1) por todas las horas compartidas (*chumineos* incluidos).

No puedo olvidar a mis compañeros del grupo POLSUP, M<sup>a</sup> José (MJ2), Thais; en especial a las nuevas adquisiciones, Janire y Natalia, a las que les ha tocado compartir laboratorio conmigo. Gracias por los buenos y malos momentos, por aguantarme y por dejarme cantar en voz alta.

Será difícil olvidar los viernes de cervezas con los cuánticos (y las discusiones sobre cierto general). Gracias Luis Manuel, Unai, Obis, Manuel, Beto, Ángel por los buenos momentos, por las risas y karaokes, en fin, por hacer que la lejanía de mi gente no pesara tanto.

Una mención especial se merecen mis compañeros de jarana Gema, Marco y Felipe. Me llevo los recuerdos de los viajes (fotos de vuestras espaldas mayormente) y de las tardes-noches de tapas. Gracias por vuestra amistad y espero veros en Chile, aunque ya os digo que el 2014 estará lloviendo... (a que me quedó bien el español española'o)

Y por último, agradecer la comprensión, paciencia y el ánimo recibidos de mi familia y amigos en Chile. A mis padres por todo el amor que he recibido desde siempre, a mis hermanos por demostrar que a pesar de los malos momentos, el triunvirato es fuerte. A mis tíos y primos, que dentro de lo posible se han preocupado por mí desde allí.

Agradecer a Daniela, Jorge y Leandro, mis amigos desde hace tanto tiempo, por ayudarme a sentirme algo más cerca de casa cada vez que hablamos y por entender mis berrinches.

A todos vosotros, muchas gracias.

Esta Tesis se ha realizado gracias a una beca concedida por la Agencia Española de Cooperación Internacional para el Desarrollo (AECID).

## Índice

1. INTRODUCCIÓN .....	12
2. PRINCIPIOS TEÓRICOS .....	20
2.1. Cromatografía de Exclusión por Tamaños .....	22
2.1.1. Introducción .....	22
2.1.2. Acoplamiento del detector de difusión de luz a la cromatografía (SEC) .....	24
2.1.2.1. Fundamentos teóricos de la difusión de luz .....	24
2.1.2.2. Ecuación de difusión de luz .....	24
2.1.3. Análisis de cromatogramas .....	28
I. Peso molecular y promedio de radio de giro .....	29
II. Leyes de escala .....	30
III. Condiciones sin perturbar .....	31
2.2. Espectroscopía de Fluorescencia .....	34
2.2.1. Introducción .....	34
2.2.2. Procesos fotofísicos .....	35
2.2.2.1. Proceso de absorción. ....	38
2.2.2.2. Procesos de desactivación .....	39
I. Procesos no radiativos .....	40
II. Procesos radiativos .....	41
2.2.3. Mecanismos de desactivación bimolecular .....	42
2.2.3.1. Quenching o desactivación bimolecular .....	42
I. Desactivación dinámica (o por colisión) .....	43
II. Desactivación estática .....	44
III. Desactivación estática y dinámica combinada .....	45
IV. Aumento de la esfera de acción del desactivador .....	45
2.2.3.2. Complejos de interés en fotofísica .....	46
I. Dímeros en estado fundamental .....	46
II. Fotodímeros .....	46
III. Exciplejos .....	46
a) Excímeros intermoleculares .....	48
b) Excímeros intramoleculares .....	48



2.2.3.3. Transferencia de la energía electrónica .....	50
a) Reabsorción radiativa .....	50
b) Transferencia de energía no radiativa .....	50
c) Medidas de desactivación o quenching .....	54
d) Medidas de polarización de fluorescencia .....	56
2.2.4. Fotoconducción .....	57
2.3. Principios de Dinámica Molecular .....	61
2.3.1. Criterios para obtener la probabilidad de excímeros .....	66
2.3.2. Parámetros relacionados con la transferencia de energía entre grupos Cz. ....	68
3. <b>PARTE EXPERIMENTAL</b> .....	70
3.1. Materiales .....	72
3.2. Síntesis de Copolímeros .....	73
3.3. Instrumentación y Métodos .....	75
3.3.1. Calorimetría diferencial de barrido.....	75
3.3.2. Cromatografía de exclusión por tamaños .....	77
3.3.3. Caracterización espectroscópica.....	78
3.3.4. Dinámica molecular .....	82
4. <b>RESULTADOS</b> .....	86
4.1. <b>Poli [(N-vinilcarbazol)-co-(4-<i>tert</i>-butilbenzoato de vinilo)]</b> .....	88
4.1.1. Composición copolimérica.....	88
4.1.2. Calorimetría diferencial de barrido (DSC) .....	90
4.1.3. Cromatografía de exclusión por tamaños (SEC) .....	93
4.1.3.1. Cromatogramas .....	93
4.1.3.2. Pesos moleculares y distribuciones de peso molecular .....	95
4.1.3.3. Dimensiones y leyes de escala .....	98
4.1.4. Medidas de fluorescencia.....	101
4.1.4.1. Medidas de ultravioleta-visible (UV-vis) .....	101
4.1.4.2. Medidas en estado estacionario.....	102
a) Espectros de excitación .....	102
b) Espectros de emisión.....	102
c) Formación de excímeros .....	106
4.1.4.3. Tiempo de vida de fluorescencia .....	110

4.1.4.4. Radio de Förster.....	113
4.1.4.5. Anisotropía de fluorescencia .....	113
4.1.4.6. Medidas de desactivación de fluorescencia .....	116
4.1.5. Dinámica molecular.....	120
4.1.5.1. Formación de excímeros intramoleculares entre grupos carbazol.....	120
4.1.5.2. Transferencia de energía intramolecular entre grupos carbazol.....	123
<b>4.2. Poli [(N-vinilcarbazol)-co-(4-bifenilo de vinilo)] .....</b>	<b>128</b>
4.2.1. Composición copolimérica.....	128
4.2.2. Calorimetríadiferencial de barrido (DSC).....	130
4.2.3. Cromatografía de exclusión portamaños (SEC).....	133
4.2.3.1. Cromatogramas .....	133
4.2.3.3. Dimensiones y leyes de escala.....	137
4.2.4. Medidas de fluorescencia .....	140
4.2.4.1. Medidas de ultravioleta-visible (UV-vis).....	140
4.2.4.2. Medidas en estado estacionario.....	141
a) Espectros de excitación .....	141
b) Espectros de emisión .....	142
c) Formación de excímeros .....	144
4.2.4.3. Tiempos de vida de fluorescencia .....	146
4.2.4.4. Radio de Förster.....	149
4.2.4.5. Anisotropía de fluorescencia .....	149
4.2.4.6. Medidas de desactivación (quenching) de fluorescencia.....	152
4.2.5. Dinámica molecular .....	155
4.2.5.1. Formación de excímeros intramoleculares entre grupos carbazol.....	155
4.2.5.2. Transferencia de energía intramolecular entre grupos carbazol.....	157
<b>5. RESUMEN Y CONCLUSIONES .....</b>	<b>160</b>
<b>6. TABLAS Y FIGURAS.....</b>	<b>168</b>
Índice de Tablas .....	170
Índice de Figuras.....	171
<b>7. BIBLIOGRAFÍA.....</b>	<b>176</b>



## 1. INTRODUCCIÓN

---



El desarrollo de la investigación en campos como la biomedicina, biomateriales y nanotecnología dependen del desarrollo de materiales cada vez más funcionales y sofisticados. Entre las demandas más importantes se encuentran la de materiales inteligentes, que se caracterizan por tener una determinada respuesta frente a un cambio o señal en su entorno, por ejemplo, destacan aquellos que son sensibles a la luz de una frecuencia determinada, ya que este elemento es fácilmente controlable tanto en el espacio como en el tiempo. Entre estos nuevos materiales con estas características, los poliméricos son algunos de los más estudiados debido a que muchos de ellos poseen propiedades como alta resistencia, buena flexibilidad, excelente elasticidad, estabilidad, plasticidad y facilidad de manejo.

Muchos polímeros suelen utilizarse en aplicaciones eléctricas y electrónicas por sus propiedades aislantes, donde se aprovechan sus altas resistividades, sin embargo, dependiendo de ciertos factores, los polímeros son capaces de conducir energía eléctrica<sup>[1]</sup>. Los polímeros conductores son un tipo de material cuya investigación es cada vez más importante y extendida, sumando esta característica a todas las posibles aplicaciones que les otorga su facilidad de procesado<sup>[2]</sup>.

Entre los polímeros conductores se encuentran aquellos que exhiben un incremento de la conductividad eléctrica cuando reciben una radiación electromagnética, lo que se conoce como fotoconducción. Este fenómeno encuentra aplicación práctica en fotocopiadoras, cámaras de televisión, detectores infrarrojos, fotómetros, e indirectamente en el proceso fotográfico<sup>[3]</sup>. Por est, los polímeros fotoconductores tienen aplicaciones comerciales importantes en el campo de la fotoelectrónica, en la fabricación de transistores, diodos y detectores, y otros dispositivos, así como también en fotónica<sup>[4]</sup>.

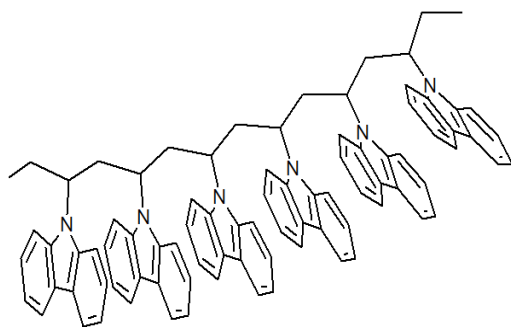


Figura 1.1: Poli(N-vinilcarbazol)

El poli(N-vinilcarbazol) (PVCz) es un material fotoconductor que, por acción de la luz, desarrolla especies cargadas que, bajo un campo eléctrico externo, pueden migrar a lo largo de la cadena polimérica aumentando la conductividad eléctrica<sup>[5]</sup>. El grupo carbazol (Cz) presente

en este polímero es un heterociclo orgánico, consistente en dos anillos de benceno unidos a ambos lados de un grupo pirrol. El PVCz es considerado desde hace algunos años como el prototipo de los polímeros fotoconductores, pero además es uno de los polímeros más interesantes desde un punto de vista fotofísico<sup>[6-8]</sup>.

El PVCz y otros derivados vinílicos de polímeros aromáticos polinucleares, como el poli(vinilpireno) y el poli(2-vinilcarbazol), se caracterizan por tener una alta eficiencia fotoconductora. Estos polímeros pueden adoptar una conformación helicoidal, con los sucesivos grupos aromáticos laterales paralelos unos a otros y apilados de forma que la transferencia electrónica tenga lugar de una manera eficiente. Además, el grupo Cz es un compuesto con propiedades fluorescentes, que debido a su extendido sistema de electrones  $\pi$  es utilizado en química como un material fotosensibilizador.

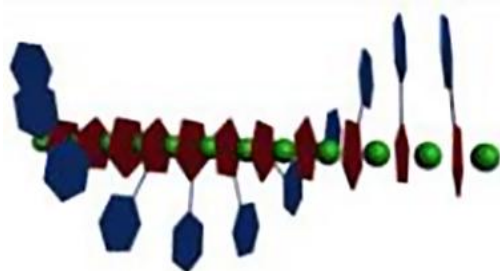


Figura 1.2: Esquema de una posible conformación helicoidal en polímeros con grupos aromáticos laterales.

Desde el descubrimiento de H. Hoegl<sup>[9, 10]</sup> en 1957 de las propiedades fotoconductoras del PVCz, se han realizado numerosos estudios en profundidad sobre este polímero. Hoegl estableció que el PVCz, sensibilizado con aceptores de electrones, mostraba un nivel suficiente de fotoconductividad como para ser utilizado en electrofotografía. Así, desde el inicio, los trabajos sobre el PVCz, así como otros polímeros vinílicos conteniendo N-vinilcarbazol (VCz), estuvieron centrados, en su mayoría, en el estudio de sus propiedades eléctricas y ópticas, y la relación de éstas con su estructura<sup>[11-15]</sup>. El descubrimiento de los diodos emisores de luz poliméricos<sup>[16]</sup> y los materiales orgánicos fotorrefractivos<sup>[17]</sup> reavivó el interés por el grupo carbazol, así como por los compuestos que lo contienen. Ello es debido a que el grupo carbazol forma fácilmente radicales catiónicos relativamente estables y diferentes sustituyentes pueden ser introducidos fácilmente en los anillos de carbazol; pero además, los compuestos de carbazol tienen una alta estabilidad térmica y fotoquímica, y es un material de partida barato<sup>[18]</sup>. El PVCz fue el primer polímero conteniendo al grupo Cz que fue sintetizado y, en la actualidad, es el fotoconductor polimérico que con más estudios cuenta.

Ya que la capacidad fotoconductora de un material se puede ver modificada por una variación en la concentración local, movilidad y/o tiempo de vida de los cromóforos

portadores<sup>[19, 20]</sup>, se ha intentado modificar la estructura del PVCz mediante diferentes tipos de reacciones químicas, o mediante la copolimerización del VCz con distintos monómeros. Con este fin se han utilizado algunos monómeros como el estireno, vinilacetato, divinilbenceno, alquil metacrilatos y N-vinil-pirrolidona<sup>[21-24]</sup>. Todos estos copolímeros parecen exhibir una menor fotoconductividad que el PVCz, pero actualmente se siguen investigando nuevos sistemas. Este cambio en las propiedades fotoconductoras, dependerá fundamentalmente de la proporción relativa que tengan ambos monómeros en el copolímero, de la microestructura del copolímero, así como de la cantidad de grupos cromóforos a lo largo de la cadena. La presencia de estos grupos contribuye a aumentar la transferencia de energía y fotoconducción, además de actuar, a veces, como sensibilizadores en el proceso de transferencia de energía. Si el comonómero utilizado contiene cromóforos que no forman excímeros, este aumento en la capacidad fotoconductora del copolímero será aún más significativa<sup>[25]</sup>, ya que estos actúan como trampas del proceso de transferencia de energía, inhibiendo la fotoconducción. Para cuantificar ambos procesos, transferencia de energía electrónica y cantidad de excímeros, uno de los métodos más utilizados son las medidas de fluorescencia.

La luminiscencia es un proceso por el que una sustancia, habiendo absorbido energía, emite radiación visible. Este proceso necesita de alguna forma de energía que excite el sistema a estados electrónicos de mayor energía. Al regresar a sus niveles inferiores, la energía es emitida en forma de fotones<sup>[26, 27]</sup>. La generación de luminiscencia a través de la excitación de una molécula por fotones de luz UV o visible se denomina fotoluminiscencia, y esta emisión de energía puede ser tanto por fluorescencia o fosforescencia. En el caso de los procesos de fluorescencia, la radiación absorbida es emitida desde el nivel vibracional más bajo del primer estado electrónico singlete a los niveles vibracionales del estado fundamental. La molécula emite un fotón de menor energía que el absorbido, por esto el espectro de fluorescencia aparece a mayor longitud de onda comparado con el de absorción y la diferencia de energía entre la absorción y la emisión es disipada en forma de calor (relajación vibracional y rotacional). El proceso de emisión por fluorescencia transcurre en una escala de tiempo muy corta, del orden del nanosegundo, lo que hace que la fluorescencia sea un proceso interesante desde el punto de vista químico físico, ya que muchos procesos, entre ellos la formación de excímeros y la transferencia de energía, tienen lugar en ese orden de tiempo y, por tanto, de alguna forma perturban la fluorescencia, lo que permite que se puedan estudiar por esta técnica. En la fosforescencia, en cambio, la emisión del fotón adsorbido tiene lugar desde el estado vibracional más bajo del primer estado electrónico triplete a los estados vibracionales del estado singlete fundamental y, por tanto, es menos energético. Este proceso es bastante



más lento que la fluorescencia, abarca una escala que va desde milisegundos a segundos, y el espectro de fosforescencia, cuando aparece, lo hace a menor energía que el de fluorescencia.

Los grupos denominados cromóforos son los responsables del fenómeno de absorción en la zona UV-vis, suelen ser grupos aromáticos y que, a veces, presentan heteroátomos. Las bandas de absorción de muchas de las moléculas orgánicas, en esa zona del espectro, se deben a transiciones del tipo  $\pi\pi^*$  o  $n\pi^*$ . Cuando una molécula de cromóforo en el estado excitado interacciona con una geometría adecuada con otra igual que se encuentre en el estado fundamental<sup>[28]</sup>, se puede formar un excímero. Los excímeros presentan bandas de emisión a mayor longitud de onda, si se compara con la banda de emisión del propio cromóforo (emisión del monómero). Los excímeros generalmente se forman en moléculas que presenten cromóforos aromáticos planos, como son los hidrocarburos aromáticos como benceno, naftaleno, carbazol, antraceno, pireno, entre otros, con sustituyentes o no. Para la formación del excímero se requiere una geometría muy particular de los grupos que interaccionan, tipo sándwich-plana, lo que hace que la formación de excímeros sea un proceso interesante desde el punto de vista conformacional y estructural.

Otro proceso fotofísico importante en fotoconducción es la transferencia de energía por resonancia (RET). En este caso una molécula excitada electrónicamente, dador (D), transfiere su energía de excitación, de forma no radiativa, a una molécula aceptora (A). El proceso aparece siempre y cuando el espectro de emisión del dador solape con el espectro de excitación del aceptor, y estos, D y A, estén situados relativamente próximos, entre 1-100 nm, aunque esta distancia dependerá del par D-A y de las condiciones experimentales. Teniendo en cuenta que este proceso depende directamente de la separación entre los cromóforos, se puede considerar un método para medir distancias de escala nanométrica entre D-A en moléculas de gran tamaño como son los polímeros sintéticos y las proteínas.<sup>[29, 30]</sup>

La capacidad para transportar energía desde un sitio a otro dentro de un material, desde el sitio donde se produce la absorción de un fotón hasta el sitio donde las posibles interacciones físicas o químicas puedan ocurrir, es de gran interés en el campo de la fotoconductividad, ya que sin transferencia de energía, la interacción del estado excitado sólo ocurriría en el sitio de absorción. Este proceso permite que no sólo la especie química capaz de absorber un fotón sea responsable de procesos de interés. La existencia de transportadores de cargas, negativos y/o positivos, hace posible que materiales, como algunos polímeros, sean capaces de presentar propiedades fotoconductoras.

Nuestro grupo ha estudiado copolímeros VCz/MMA y VCz/estireno, en los que procesos como la transferencia de energía y formación de excímeros intramoleculares revelan que los polímeros con mayor capacidad fotoconductora no son siempre aquellos de mayor contenido en grupos carbazol<sup>[29-32]</sup>, lo que hace interesante el estudio de diversos sistemas. Considerando esto, se ha planteado como trabajo de esta Tesis el estudio de nuevos copolímeros de VCz con los monómeros 4-*tert*-butilbenzoato de vinilo (VtBBz) y 4-bifenilo de vinilo (VBPh). El objetivo principal es conocer la influencia de la composición del copolímero y, por tanto, de la concentración local de cromóforos carbazol, así como la influencia de la naturaleza del comonómero sobre la eficiencia de la transferencia de energía electrónica y la fotoconducción, además de obtener información adicional sobre el origen de los distintos excímeros del carbazol, bastante interesantes desde el punto de vista fotofísico. Durante el desarrollo de esta Tesis se ha hecho uso de diferentes técnicas experimentales como fluorescencia, cromatografía de exclusión por tamaños con detección múltiple (SEC-MALS), calorimetría diferencial de barrido (DSC), así como métodos de cálculo teórico (métodos de mecánica y, preferentemente, dinámica molecular).

En la parte experimental del trabajo, se realizó la síntesis, purificación y caracterización de los copolímeros. La identificación y caracterización se llevó a cabo con las técnicas habituales de los centros de apoyo de la Universidad de Alcalá (RMN, análisis elemental) y las que disponemos en nuestro grupo (SEC-MALS, DSC, UV-vis). Las medidas realizadas permitieron obtener magnitudes como dimensiones, radios de giro, pesos moleculares, temperaturas de transición vítrea, entre otros. A continuación se estudió el comportamiento fotofísico de estos polímeros mediante fluorescencia en estado estacionario y de resolución temporal. Se obtuvieron espectros de excitación y emisión de todos los compuestos en diferentes medios, espectros de anisotropía de fluorescencia en matriz sólida de polimetil metacrilato (PMMA) y de desactivación (quenching) de fluorescencia en disolución diluida, perfiles de decaimiento de fluorescencia y tiempos de vida de los estados excitados. Estas medidas suministraron información sobre procesos como la formación de excímeros y la eficiencia en la transferencia de energía intramolecular, que son magnitudes relacionadas directamente con la fotoconducción del polímero.

En el estudio teórico se realizaron simulaciones de dinámica molecular sobre fragmentos que representaban porciones del homopolímero PVCz y de los copolímeros con diferente composición de monómeros. Del análisis de estas simulaciones se pudo obtener la cantidad de excímeros intramoleculares entre grupos carbazol, interpretar el origen de los diferentes tipos de excímeros, así como evaluar distintos parámetros relacionados con la

eficiencia en los procesos de transferencia de energía entre grupos carbazol y comonómero-carbazol, en los diferentes copolímeros y, en general, sobre las diferentes magnitudes obtenidas experimentalmente.

## 2. PRINCIPIOS TEÓRICOS

---



## 2.1. Cromatografía de Exclusión por Tamaños

### 2.1.1. Introducción

La técnica de cromatografía de exclusión por tamaños (SEC, size exclusion chromatography), se basa en las diferencias de tamaño entre las moléculas para lograr la separación de los distintos componentes de la muestra. Es un tipo de cromatografía líquida de alta eficacia que se caracteriza por el material que rellena las columnas: la fase estacionaria está formada por partículas poliméricas o de sílice, que contienen una red uniforme de poros que llevan a cabo un fraccionamiento relacionado con el tamaño molecular. Cuando el polímero disuelto en el eluyente atraviesa las columnas, las moléculas de polímero se separan de acuerdo al volumen hidrodinámico que presentan, ya que la accesibilidad del polímero a los poros del relleno de las columnas está determinada por el volumen de sus cadenas (Figura 2.1), de tal forma que las moléculas pequeñas pueden difundir a través de los poros de la columna y, por tanto, necesitan más tiempo que las moléculas de mayor tamaño para eluir, ya que estas últimas están estéricamente impedidas para difundir a través de los poros y por ello eluyen antes.<sup>[33-36]</sup>

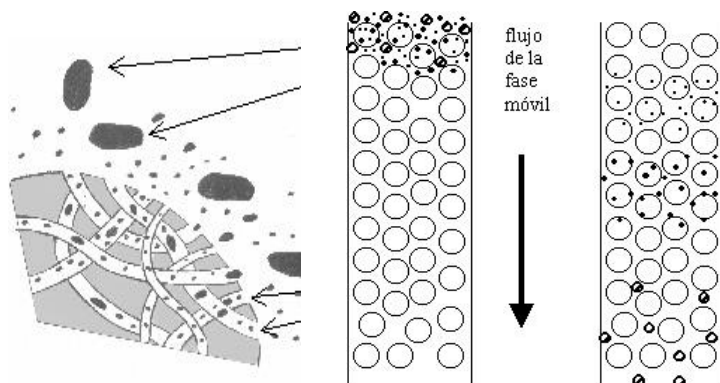


Figura 2.1: Mecanismo de separación en cromatografía líquida.

Una vez producida la separación en la columna, los componentes de la mezcla pasan por uno o más detectores, los que producen una señal eléctrica proporcional a la concentración, la que se representa frente al volumen de elución, lo que se conoce como cromatograma (Figura 2.2). Los detectores sensibles a la concentración de polímero utilizados habitualmente son los detectores ultravioleta (UV) o de índice de refracción (RI, refractive index).

Hay que considerar que al utilizar un único detector sensible a la concentración para obtener la distribución de pesos moleculares, es necesario obtener las curvas de calibración

del peso molecular frente al volumen de elución, del tipo:

$$\text{Log}(M) = A - BV_e \quad (2.1)$$

donde A y B son dos constantes numéricas que dependen de las condiciones experimentales, como tipo de polímero, temperatura, tipo de columnas, etc. Este calibrado se puede llevar a cabo por diferentes métodos<sup>[37-42]</sup>. El más sencillo es la utilización de muestras estándar monodispersas de peso molecular conocido, del mismo polímero que se quiere estudiar y en las mismas condiciones de trabajo. Sin embargo esto no siempre es posible, por lo que se han desarrollado otros métodos, como el calibrado universal<sup>[37]</sup> y los métodos de ajuste numérico<sup>[40]</sup>. En la Figura 2.2 se muestra un ejemplo de la variación del peso molecular con el volumen para un poliestireno monodisperso estándar.

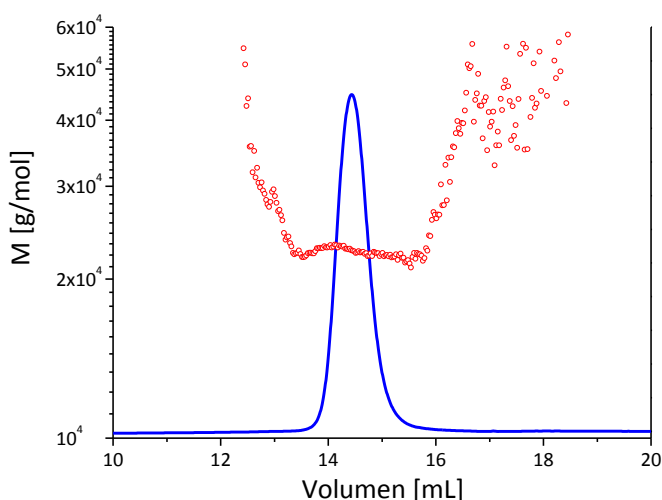


Figura 2.2: Señal del detector de RI y variación del peso molecular con el volumen de elución para un poliestireno monodisperso de  $2,2 \times 10^5$  g/mol.

En nuestros días la cromatografía SEC es la técnica más empleada, por su versatilidad y velocidad, para la obtención de pesos moleculares, así como de distribuciones de pesos moleculares en polímeros. Sin embargo, tiene la limitación de que se trata de una técnica de caracterización no absoluta, ya que se necesita disponer de patrones de calibrado de peso molecular perfectamente conocido. En nuestro caso, hemos evitado este problema acoplando al cromatógrafo SEC, además de un detector de índice de refracción, un detector de difusión de luz láser de múltiples ángulos (MALS, multi-angle light scattering), que permite determinar pesos moleculares y polidispersidades de polímeros sin necesidad de calibrar las columnas, siendo necesario únicamente conocer la variación del índice de refracción con respecto a la concentración,  $dn/dc$ , del polímero que se quiere caracterizar, en el eluyente que emplea el equipo cromatográfico.

### 2.1.2. Acoplamiento del detector de difusión de luz a la cromatografía (SEC)

#### 2.1.2.1. Fundamentos teóricos de la difusión de luz

La difusión de luz se encuentra entre las técnicas experimentales más versátiles en el estudio de las propiedades de macromoléculas. Esta técnica tiene su origen en la interacción de la radiación electromagnética con la materia. La materia está constituida por partículas cargadas eléctricamente (electrones y protones) que, incluso en ausencia de todo proceso de absorción de la radiación incidente, van a responder a la influencia del campo electromagnético de esta radiación, lo que genera una oscilación de la densidad electrónica de los átomos o moléculas, a la frecuencia de la onda incidente. Estas partículas pueden entonces asimilarse a dipolos eléctricos oscilantes y, como tales, emitirán radiación electromagnética en todas las direcciones del espacio, esto es lo que se conoce como fenómeno de difusión de la luz.

Se conocen diversas formas de este fenómeno, así, por ejemplo, cuando la radiación difundida presenta una frecuencia similar a la incidente, por lo que no hay intercambio de energía durante el proceso, la difusión se denomina *elástica*. Ella será el objetivo fundamental de este tema<sup>[43]</sup>.

#### 2.1.2.2. Ecuación de difusión de luz

Lord Rayleigh demostró que para moléculas pequeñas de un gas, la intensidad difundida total  $I$ , cuando se utiliza luz incidente polarizada verticalmente, viene dada por<sup>[44]</sup>:

$$I = \frac{4\pi^2 M I_0}{r^2 \lambda_0^4 N_A} \left( \frac{dn}{dc} \right)^2 \quad (2.2)$$

donde  $M$  es el peso molecular de las moléculas del gas,  $N_A$  el número de Avogadro,  $dn/dc$  la variación del índice de refracción del gas con respecto a la concentración,  $\lambda_0$  es la longitud de onda de la luz incidente,  $I_0$  es la intensidad del haz de luz incidente y  $r$  es la distancia de observación. En la práctica se suele expresar la intensidad difundida ( $I$ ) de forma que sea independiente de las condiciones experimentales, tales como la distancia de observación ( $r$ ) y la intensidad del haz incidente ( $I_0$ ). Para ello se utiliza en los experimentos de difusión de luz la llamada relación Rayleigh:



$$R_{\theta} = \frac{I r^2}{I_0} \quad (2.3)$$

Si en lugar de moléculas aisladas se considera una disolución diluida, hay que considerar no sólo las fluctuaciones de densidad, sino también las fluctuaciones de concentración. Se define el exceso de la relación Rayleigh debido al soluto,  $\Delta R_{\theta}$ , como:

$$\Delta R_{\theta} = R_{\theta, \text{disolución}} - R_{\theta, \text{disolvente}} \quad (2.4)$$

ya que en disoluciones diluidas se puede considerar que las fluctuaciones de densidad en la disolución son similares a las existentes en el disolvente puro; de esta forma, el exceso de intensidad difundida por la disolución con relación al disolvente puro tiene su origen únicamente en las fluctuaciones de concentración de la misma.

La teoría de fluctuaciones permite llegar a la siguiente expresión para la relación de Rayleigh del soluto:

$$\Delta R_{\theta} = \frac{4\pi^2 n_1^2 k T \bar{V}_1 c \left( \frac{dn}{dc} \right)^2}{\lambda_0^4 \left( \frac{\partial \mu_1}{\partial c} \right)_T} \quad (2.5)$$

en esta expresión  $n_1$  es el índice de refracción del disolvente,  $\bar{V}_1$  su volumen molar parcial,  $dn/dc$  es el incremento específico del índice de refracción de la disolución con respecto a su concentración  $c$ , y  $\mu_1$  es el potencial químico del disolvente. Teniendo en cuenta la relación termodinámica entre el potencial químico del disolvente y la presión osmótica de la disolución, y que a su vez la presión osmótica se puede expresar como una serie de potencias de la concentración, en lo que se conoce como desarrollo del virial, se puede transformar la ecuación 2.5 en la expresión más útil en la práctica<sup>[43, 44]</sup>:

$$\frac{Kc}{\Delta R_{\theta}} = \frac{1}{M} + 2A_2 c + \dots \quad (2.6)$$

donde  $A_2$  es el segundo coeficiente del virial,  $M$  es el peso molecular y  $K$  es la constante óptica dada por:

$$K = \frac{4\pi^2 n_1^2}{\lambda_0^4 N_A} \left( \frac{dn}{dc} \right)^2 \quad (2.7)$$

La mayor parte de las muestras macromoleculares presentan, por las características de su síntesis, una distribución polidispersa de pesos moleculares. En una disolución de partículas de este tipo, cada componente contribuirá a la relación de Rayleigh total del soluto ( $\Delta R_\theta$ ), que será la suma de todas las contribuciones particulares, de esta forma se obtiene un peso molecular promedio. Se puede demostrar que para disoluciones de polímeros polidispersos este promedio se corresponde con el llamado peso molecular promedio en peso,  $M_w$ , magnitud que es posible de determinarse mediante la técnica de la difusión de luz<sup>[43, 44]</sup>.

La ecuación 2.6 sólo puede aplicarse a partículas cuyo tamaño es muy inferior al de la longitud de onda de la radiación incidente (difusión Rayleigh), ya que cuando las dimensiones de las partículas son superiores a  $\lambda_0/20$ , caso habitual en macromoléculas, no se puede seguir considerando que éstas se comportan como dipolos puntuales<sup>[35]</sup>. En esta situación se puede considerar que la macromolécula está constituida por un conjunto de dipolos puntuales, cuya emisión dará lugar a fenómenos de interferencia destructiva que dependen del ángulo de observación. El efecto de la disimetría angular sobre la intensidad de luz difundida se describe mediante el llamado factor de forma de la macromolécula ( $P(\theta)$ ), que se define como el cociente entre la intensidad de luz difundida realmente por la disolución en una dirección dada y la intensidad que se observaría en ausencia de las interferencias destructivas intermoleculares, y tiene en cuenta las interferencias entre la luz difundida por moléculas de gran tamaño<sup>[43]</sup>. La razón es que las dimensiones de una macromolécula son comparables a la longitud de onda de la luz visible,  $\lambda_0$ , por lo que los rayos dispersados procedentes de diferentes eslabones no se encuentran en fase y dan lugar a interferencias que son función del ángulo de observación.

Para describir la dependencia angular de la luz difundida en función del ángulo de observación se define el factor de forma como:

$$P(\theta) \equiv \frac{\text{intensidad de luz difundida}}{\text{intensidad de luz difundida sin interferencias}} \equiv \frac{\Delta R_\theta}{\Delta R_0} \quad (2.8)$$

donde  $\Delta R_\theta$  y  $\Delta R_0$  son las relaciones Rayleigh para los ángulos de observación  $\theta$  y  $0^\circ$  respectivamente.

El factor de forma se puede calcular teóricamente y su inverso viene dado por el siguiente desarrollo matemático en función del ángulo:

$$P(\theta)^{-1} = \left[ 1 + \frac{16\pi^2}{3\lambda^2} \sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right) \langle s^2 \rangle_z - \dots \right] \quad (2.9)$$

donde  $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación en el medio ( $\lambda = \lambda_0/n$ ), y  $\langle s^2 \rangle_z$  es el promedio z del radio de giro cuadrático medio.

Por tanto, para macromoléculas de tamaño comparable a la longitud de onda de la radiación, hay que incluir el factor de forma en la ecuación 2.6, y se obtiene:

$$\frac{Kc}{\Delta R_\theta} = \left[ P(\theta)^{-1} \right] \left[ \frac{1}{M_w} + 2A_2c + \dots \right] \quad (2.10)$$

Sustituyendo la expresión para el factor de forma (ec. 2.9) en esta ecuación se obtiene la ecuación básica de difusión de luz:

$$\frac{Kc}{\Delta R_\theta} = \left[ 1 + \frac{16\pi^2}{3\lambda^2} \sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right) \langle s^2 \rangle - \dots \right] \left[ \frac{1}{M_w} + 2A_2c + \dots \right] \quad (2.11)$$

Las ecuaciones 2.7 y 2.11 muestran que se deben conocer tanto la concentración como el  $dn/dc$  para determinar la masa molecular. El  $dn/dc$  aparece elevado al cuadrado por lo que la imprecisión en su valor conduce a desviaciones importantes en la masa molecular.

Puesto que las concentraciones empleadas en SEC-MALS son muy pequeñas y las muestras se diluyen aun más al pasar por las columnas, la ecuación básica de difusión de luz se puede aproximar a<sup>[43, 45]</sup>

$$\frac{Kc}{\Delta R_\theta} = \left[ 1 + \frac{16\pi^2}{3\lambda^2} \sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right) \langle s^2 \rangle_z - \dots \right] \left[ \frac{1}{M_w} \right] \quad (2.12)$$

Como ya se dijo, la técnica de difusión de luz presenta la limitación de que sólo es posible observar el tamaño cuando el tamaño de las partículas o cadenas de polímero que dan difusión de luz es mayor de  $\lambda/20$  nm<sup>[43, 45]</sup>, debido a que las contribuciones a  $P(\theta)$  debidas a las interferencias destructivas de luz se vuelven insignificantes y  $P(\theta)$  se reduce a la unidad. En ese

caso, la ecuación 2.10 se puede expresar como:

$$\frac{Kc}{\Delta R_{\theta}} = \frac{1}{M_w} + 2A_2c + \dots \quad (2.13)$$

Por tanto, una representación de  $Kc/\Delta R_{\theta}$  versus concentración permite obtener el peso molecular de la ordenada y el coeficiente del virial ( $A_2$ ) de la pendiente.

### 2.1.3. Análisis de cromatogramas

El detector de índice de refracción proporciona una señal que es proporcional a la concentración de polímero.

$$RI_{\text{señal}} = K_{RI} \left( \frac{dn}{dc} \right) c \quad (2.14)$$

donde  $K_{RI}$  es una constante específica del aparato.

El detector de difusión de luz de múltiples ángulos mide simultáneamente la intensidad de luz difundida,  $\Delta R_{\theta}$ , a distintos ángulos de observación  $\theta$ . Cada una de las señales del detector de difusión de luz, expresada de forma general es proporcional al peso molecular del polímero (ec. 2.7 y 2.12) y a la concentración<sup>[45]</sup>:

$$\Delta R_{\theta} = K_{DL} \left( \frac{dn}{dc} \right)^2 Mc \quad (2.15)$$

donde  $K_{DL}$  es un factor de proporcionalidad que depende del ángulo  $\theta$ .

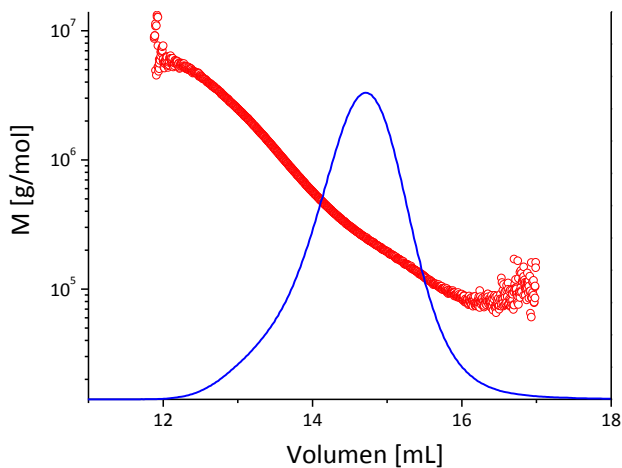


Figura 2.3: Variación del peso molecular con el volumen de elución junto con la señal del detector de índice de refracción, para una muestra polidispersa de dextrano en agua.

La distinta dependencia de las señales de los detectores hace que la forma de los cromatogramas obtenidos por ambos, para polímeros polidispersos, sean diferentes; esto se puede observar en las Figuras 2.3 y 2.4, donde se representan los perfiles correspondientes a la señal de índice de refracción y a una de las señales de difusión de luz ( $\theta=90^\circ$ ), para una muestra polidispersa de dextrano en agua.

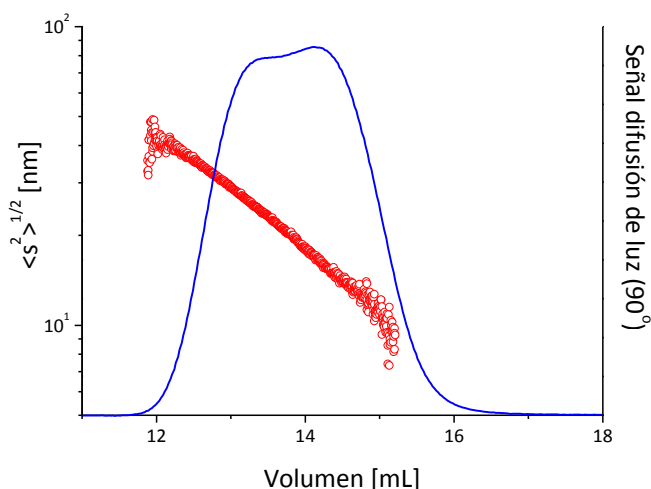


Figura 2.4: Variación del radio de giro con el volumen de elución junto con la señal del detector de difusión de luz a  $90^\circ$ , para una muestra de dextrano en agua.

Para el análisis de los datos de los cromatogramas obtenidos se utilizó el software suministrado por Wyatt Technology, el programa ASTRA 5.1.9.1. Este programa divide las señales en  $n$  rodajas, y analiza cada una utilizando la ecuación 2.12. A partir de estos valores experimentales se pueden obtener algunos parámetros que permiten caracterizar a las moléculas poliméricas, como por ejemplo los pesos moleculares y radios de giro promedio, el factor de forma, las leyes de escala y las dimensiones sin perturbar.

### I. Peso molecular y promedio de radio de giro

Una vez conocida la concentración de polímero por rodaja de cromatograma,  $c_i$ , (a través del detector de índice de refracción), y calculada la relación Rayleigh a distintos ángulos de observación, a partir de la intensidad de luz difundida, se puede obtener el peso molecular de las moléculas existentes,  $M_i$ , y el promedio de radio de giro,  $\langle s^2 \rangle_i$ , para cada rodaja. Para ello se representa la relación  $Kc/\Delta R_\theta$  versus  $\sin^2(\theta/2)$ , la ordenada es la inversa del peso molecular y de la pendiente se obtiene el radio de giro, de acuerdo con la ecuación 2.12. Así, una única medida llevada a cabo sobre una muestra polidispersa permite obtener las curvas de calibrado del peso molecular y del radio de giro frente al volumen representadas en las Figuras 2.3 y 2.4 para una muestra polidispersa de dextrano en agua.

Técnicamente, la masa molar calculada para cada rodaja es un peso promedio, al igual que el radio obtenido, sin embargo, si las rodajas son estrechas y la separación cromatográfica es buena, se pueden considerar monodispersas respecto al peso molecular.

Una vez calculados los pesos moleculares y los radios de giro,  $M_i$  y  $\langle s^2 \rangle_i$ , de cada rodaja del cromatograma, se pueden obtener los diferentes promedios de peso molecular ( $M_n$ ,  $M_w$  y  $M_z$ )<sup>[44, 45]</sup>, así como sus correspondientes promedios de radio de giro cuadrático medio ( $\langle s^2 \rangle_n$ ,  $\langle s^2 \rangle_w$  y  $\langle s^2 \rangle_z$ ), a través de las ecuaciones 2.16 a 2.18.

$$M_n = \frac{\sum_{i=1}^N c_i}{\sum_{i=1}^N \frac{c_i}{M_i}} \quad \langle s^2 \rangle_n = \frac{\sum_{i=1}^N \frac{\langle s^2 \rangle_i c_i}{M_i}}{\sum_{i=1}^N \frac{c_i}{M_i}} \quad (2.16)$$

$$M_w = \frac{\sum_{i=1}^N c_i M_i}{\sum_{i=1}^N c_i} \quad \langle s^2 \rangle_w = \frac{\sum_{i=1}^N \langle s^2 \rangle_i c_i}{\sum_{i=1}^N c_i} \quad (2.17)$$

$$M_z = \frac{\sum_{i=1}^N c_i M_i^2}{\sum_{i=1}^N c_i M_i} \quad \langle s^2 \rangle_z = \frac{\sum_{i=1}^N \langle s^2 \rangle_i c_i M_i}{\sum_{i=1}^N c_i M_i} \quad (2.18)$$

## II. Leyes de escala

La combinación de los valores de peso molecular y de radio de giro permite obtener información estructural del polímero<sup>[46-48]</sup> a través de la siguiente ley de escala<sup>[49, 50]</sup>:

$$\langle s^2 \rangle^{1/2} = QM^q \quad (2.19)$$

Las dimensiones de un polímero dependen de las interacciones que presente con el disolvente, este tipo de información se puede obtener a partir de esta ley de escala, ya que el exponente  $q$  proporciona información termodinámica cualitativa de la interacción polímero-disolvente. Para polímeros en ovillo estadístico en condiciones  $\theta$ ,  $q$  tiene el valor de 0.5. El

valor de  $q$  se incrementa con la calidad del disolvente alcanzando un valor de 0.6 para muy buenos disolventes. Por debajo de condiciones  $\theta$ , las cadenas se compactan y el valor disminuye por debajo de 0.5 llegando al límite de  $q=1/3$ , que corresponde a cadenas de polímero con una conformación globular. Según aumenta la rigidez de la cadena, el valor de  $q$  aumenta hasta llegar a  $q=1$ , que corresponde al valor de una varilla rígida.

El acoplamiento en línea del detector de difusión de luz MALS a la cromatografía SEC permite obtener la ley de escala entre la masa molecular y el radio de giro, ecuación 2.19, con sólo una muestra polidispersa de polímero<sup>[46, 47]</sup>.

### III. Condiciones sin perturbar

La relación entre las dimensiones de un polímero en un disolvente cualquiera y un disolvente en el que se encuentre en condiciones sin perturbar (condiciones  $\theta$ ) viene dada por<sup>[50]</sup>:

$$\langle s^2 \rangle = \alpha^2 \langle s^2 \rangle_0 \quad (2.20)$$

donde  $\alpha$  representa el factor de expansión que depende, de forma muy simplificada, de la calidad del disolvente y de la masa molecular del polímero. El valor de  $\alpha$  alcanza el valor de 1 bajo dos condiciones: que las dimensiones de la cadena sean las dimensiones en condiciones sin perturbar y el peso molecular sea tan bajo que ya no sea posible la interacción entre segmentos de la cadena.

El factor de expansión presenta una dependencia muy compleja con diferentes parámetros que puede ser expresada a través de la ecuación de Flory<sup>[50]</sup>

$$(\alpha^5 - \alpha^3) = 2C_M \Psi \left( 1 - \frac{\theta}{T} \right) M^{1/2} \quad (2.21)$$

De la ecuación de Flory se pueden remarcar las siguientes conclusiones:

- $(\alpha^5 - \alpha^3)$  es proporcional a la raíz cuadrada del peso molecular excepto a  $T=\theta$ , ya que las constantes  $C_M$ ,  $\Psi$ , y  $\theta$  son independientes de  $M$  para polímeros de alto peso molecular. Por tanto,  $\alpha$  aumenta con el peso molecular.

- $\alpha$  depende también del factor  $\Psi(1-\theta/T)$ , factor que representa la calidad del disolvente.  $\Psi$  es normalmente positivo, lo cual hace que  $\alpha$  aumente cuando la temperatura aumenta
- a temperatura  $\theta$ ,  $\alpha$  debe ser igual a la unidad, independientemente del peso molecular.
- $\alpha$  disminuye al aumentar la concentración de polímero.

Una forma de obtener las dimensiones en condiciones sin perturbar para un polímero es obtener la relación entre las dimensiones y el peso molecular del polímero y extrapolar a peso molecular cero. Existen distintas extrapolaciones, entre ellas la extrapolación de Fixman<sup>[51]</sup>:

$$\frac{\langle s^2 \rangle}{M} = \frac{\langle s^2 \rangle_0}{M} + 0.0299 \beta \left( \frac{\langle s^2 \rangle_0}{M} \right)^{-1/2} M^{1/2} \quad (2.22)$$

que permite obtener las dimensiones sin perturbar como la ordenada en el origen de la representación  $\langle s^2 \rangle/M$  frente a  $M^{1/2}$ .

En el caso de que el polímero se encuentre por debajo de condiciones  $\theta$ , la expresión es menos sencilla, ya que el coeficiente de expansión presenta una dependencia más compleja con los parámetros antes citados. Esta dependencia viene dada por el siguiente desarrollo en serie<sup>[52]</sup>:

$$\alpha^2 = (1 + 1.276 z - 2.082 z^2 + \dots) \quad (2.23)$$

donde  $z$  presenta la siguiente dependencia:

$$z = \left( \frac{4}{3^{3/2}} \right) C_M \Psi \left( 1 - \frac{\theta}{T} \right) M^{1/2} \quad (2.24)$$

Por tanto para estos sistemas el ajuste de los valores de  $\langle s^2 \rangle/M$  frente a  $M^{1/2}$  viene dado por la siguiente expresión

$$\frac{\langle s^2 \rangle}{M} = \frac{\langle s^2 \rangle_0}{M} (1 + AM^{1/2} + BM + \dots) \quad (2.25)$$



Las dimensiones sin perturbar se representan a través de la relación característica  $C_N$ , definida como la relación entre las dimensiones en condiciones sin perturbar de una cadena real y las dimensiones de una cadena articulada libremente con el mismo número de enlaces en el esqueleto.

$$C_N = \frac{\langle r^2 \rangle_0}{Nl^2} = \frac{6M_0}{nl^2} \frac{\langle s^2 \rangle_0}{M} \quad (2.26)$$

donde  $M_0$  es el peso molecular de la unidad repetitiva,  $\langle r^2 \rangle_0$  es el valor medio del cuadrado de la distancia extremo-extremo en condiciones sin perturbar, el cual para cadenas flexibles puede ser obtenido como  $\langle r^2 \rangle_0 = 6\langle s^2 \rangle_0$ ,  $N$  es el número de enlaces de la cadena de polímero,  $n$  es número de enlaces de la unidad repetitiva y  $l$  la longitud de cada enlace.

## 2.2. Espectroscopía de Fluorescencia

### 2.2.1. Introducción

La fluorescencia es un proceso en el cual las moléculas excitadas por la absorción de radiación UV-Vis emiten energía en forma de fotones. Por lo general, esta transición tiene lugar desde el primer estado electrónico singlete excitado a los estados vibracionales del estado fundamental. Una de las características más atractivas de la fluorescencia es su sensibilidad inherente, que con frecuencia es de uno a tres órdenes de magnitud mayor que en la espectroscopía de absorción. No obstante, los métodos de fluorescencia se aplican menos que los métodos de absorción debido al número relativamente más limitado de sistemas químicos que presentan cromóforos capaces de fluorescer apreciablemente. Esta es una de las razones del por qué en sus comienzos se aplicara fundamentalmente en el estudio de sistemas biológicos<sup>[53, 54]</sup>, aunque desde hace unas décadas se viene utilizando también en otros tipos de sistemas, entre ellos los polímeros sintéticos<sup>[53, 55-59]</sup>. La técnica de fluorescencia es una herramienta poderosa, altamente sensible y no destructiva, muy útil para comprender el comportamiento físico y químico de las macromoléculas. Esto puede llevarse a cabo en varios niveles, desde simples medidas de emisión en estado estacionario hasta sofisticados estudios de resolución temporal<sup>[60, 61]</sup>.

La utilidad del método estriba fundamentalmente en la escala del tiempo de vida del estado excitado. Normalmente, el tiempo de vida media de una especie excitada es breve porque una molécula excitada tiene diversas formas de liberar su exceso de energía y de relajarse a su estado fundamental. De esta manera, en el lapso de tiempo que representa el tiempo de vida del estado excitado, pueden ocurrir múltiples procesos que implican tanto a las moléculas excitadas como a otras moléculas relativamente próximas a ellas (moléculas de disolvente, desactivadoras, dadoras o aceptoras de energía electrónica, etc.). Son procesos como, por ejemplo, la difusión rotacional y translacional, colisiones entre moléculas, formación de complejos, transferencia de energía, etc. Estos son procesos dinámicos que muchas veces no implican contacto entre moléculas y tienen lugar a distancias relativamente grandes y que pueden ser estudiados mediante fluorescencia, ya que estos procesos pueden afectar a la emisión de fluorescencia, al rendimiento cuántico, al tiempo de vida de los estados excitados, así como, a la polarización de la fluorescencia. Debido a las características intrínsecas del proceso de fluorescencia, esta técnica permite obtener información variada sobre diferentes aspectos del sistema en estudio, como por ejemplo, sobre la estructura y conformación de las

moléculas, la orientación y relajación de cadenas, su estereoregularidad, sobre las interacciones inter- o intramoleculares que puedan tener lugar, así como sobre posibles procesos de complejación y de transferencia y migración de energía electrónica que puedan ocurrir.

### 2.2.2. Procesos fotofísicos

Cuando un fotón se aproxima a una molécula se produce una interacción entre el campo eléctrico de la radiación electromagnética y el campo eléctrico asociado a la molécula. Esta perturbación puede conducir a la absorción del fotón por parte de la misma, produciendo una modificación en su estructura electrónica, permitiéndole alcanzar un estado excitado. La molécula en este estado excitado no se encuentra en equilibrio con el medio y puede perder su exceso de energía mediante un proceso fotoquímico o fotofísico. En el primero, la molécula pierde su estructura original, mientras que en el segundo se obtiene la misma molécula original, es decir, la molécula asciende al estado excitado y regresa inalterada a su estado fundamental después de un cierto tiempo. Un proceso fotofísico supone únicamente un cambio en el estado cuántico de la molécula, sin que se produzca ninguna modificación en su naturaleza química, mientras que en un proceso fotoquímico el estado cuántico no tiene por qué cambiar, pero siempre acaba en una especie química definida (un mínimo relativo o absoluto en una superficie de energía potencial). El que se dé uno u otro proceso dependerá de la naturaleza de la molécula, de la radiación incidente y de las condiciones experimentales. Nos centraremos en los procesos fotofísicos, ya que estos involucran el trabajo de esta Tesis.

Hay varias vías posibles de desactivación por medio de procesos fotofísicos (Figura 2.5), la más favorable dependerá del tipo de molécula, de la naturaleza de los estados excitados implicados y de las condiciones experimentales, concentración, presión, temperatura, etc. Estos caminos de desactivación fotofísicos son, en general, procesos muy rápidos y se pueden clasificar en:

1. Procesos radiativos: implican la emisión de radiación electromagnética, es decir, son procesos en los cuales la molécula pierde la energía de excitación por emisión de fotones.
2. Procesos no radiativos: son procesos en los que la energía de excitación se disipa sin emisión de fotones. Son transiciones fundamentalmente inducidas por vibraciones moleculares con la consiguiente emisión de energía térmica.

3. Mecanismos de desactivación bimoleculares: son procesos de desactivación bi- (o incluso tri-) moleculares, que implican la transferencia de energía de la molécula inicialmente excitada a otras partículas mediante choques directos entre las moléculas implicadas, como es el caso de la desactivación dinámica (o desactivación por colisiones), o a distancias mayores como la formación de complejos en estado excitado o la transferencia de energía electrónica.

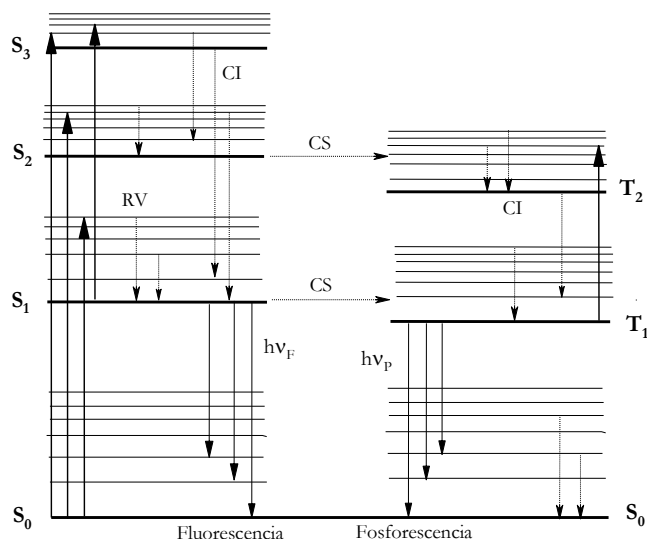


Figura 2.5: Diagrama de Jablonski: descripción esquemática de los diferentes procesos fotofísicos que pueden tener lugar tras la excitación inicial desde el estado

Un diagrama de niveles energéticos de Jablonski puede describir fácilmente los procesos fotofísicos<sup>[53, 55-57, 62, 63]</sup>. En el diagrama, los diferentes estados electrónicos, singletes fundamental, primero, segundo y tercero, se indican como S<sub>0</sub>, S<sub>1</sub>, S<sub>2</sub> y S<sub>3</sub> respectivamente. Para cada nivel de energía electrónico existen los subniveles de energía vibracional. Los estados electrónicos tripletes vienen representados por los valores T<sub>1</sub>, T<sub>2</sub>.

Se pueden distinguir dos tipos de transiciones radiativas: la fluorescencia y la fosforescencia. El fenómeno de la fluorescencia implica la emisión radiativa desde un estado excitado de igual multiplicidad que el estado fundamental de la transición. Generalmente en las moléculas orgánicas esta transición se produce desde el estado excitado singlete de menor energía, S<sub>1</sub>, hasta el estado fundamental S<sub>0</sub>, por lo que se habla de una transición S<sub>1</sub> → S<sub>0</sub>. Debido a que no se produce un cambio en la multiplicidad del estado, esta transición está permitida por el espín, de forma que, en ausencia de otros factores de simetría, la emisión fluorescente está permitida, por lo que habitualmente se produce de manera rápida, en el intervalo de los nano- a los picosegundos.

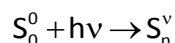
Por el contrario, si la multiplicidad de espín del estado que emite es diferente a la del estado inferior se produce la fosforescencia. De este modo, si el estado triplete de menor energía se halla poblado, a menudo por haberse producido un cruce entre sistemas desde el estado  $S_1$ , se puede observar la posterior transición  $T_1 \rightarrow S_0$ , dando lugar a la fosforescencia.

Por otro lado, las desactivaciones no radiativas implican la conversión de un estado cuántico molecular en otro sin que se produzca una emisión de radiación. Estrictamente hablando, todas las desactivaciones que no emiten radiación son desactivaciones no radiativas, sin embargo, hay que tener presente que a veces se acostumbra a utilizar el término *no radiativo* para definir un proceso intramolecular, es decir, una transición que ocurre entre estados cuánticos de una molécula individual, excluyendo aquellos procesos que implican perturbaciones externas como colisiones o interacciones con otras partículas (desactivación bimolecular, transferencia de energía, etc.). Las transiciones no radiativas más importantes son las relajaciones vibracionales y rotacionales (RV,) que tienen lugar entre estados roto-vibracionales dentro de un mismo estado electrónico de la molécula. Igual que sucede con las desactivaciones radiativas, se pueden identificar diferentes tipos de desactivaciones no radiativas según las multiplicidades de espín de los estados implicados. La conversión interna (IC, internal conversion) supone la transferencia de población entre estados electrónicos de igual multiplicidad de espín, mientras que en el cruce entre sistemas (ISC, intersystem crossing), la transferencia de población tiene lugar entre estados electrónicos de diferente multiplicidad de espín. Igual que en la fluorescencia y la fosforescencia, el primer proceso está permitido mientras que el segundo es prohibido, a menos que el acoplamiento espín-órbita lo favorezca dando como resultado una transición débilmente permitida y, por tanto, normalmente lenta.

El camino más probable hacia el estado fundamental es aquel que minimiza el tiempo de vida media del estado excitado, por lo tanto, si la desactivación por fluorescencia es rápida con respecto al resto de procesos no radiativos, es posible observarla. Por el contrario, si un camino no radiativo tiene una constante de velocidad más favorable, la fluorescencia no tiene lugar o es menos intensa. La fotoluminiscencia, por tanto, está limitada a sistemas con determinadas características estructurales y va a depender fuertemente de las condiciones experimentales del entorno. Estas condiciones pueden hacer que la velocidad de los procesos de desactivación no radiativos se minimicen y que la emisión radiativa pueda competir cinéticamente. En las secciones siguientes se estudiará con más profundidad todos los procesos involucrados en desactivación fotofísica tras la absorción de radiación.

## 2.2.2.1. Proceso de absorción.

La excitación o absorción de la luz por parte de la molécula se realiza de forma discreta, cada molécula absorbe un fotón para producir un tránsito energético representado como:



La velocidad del proceso de absorción está definida por la cantidad de fotones absorbidos por unidad de tiempo y volumen:

$$I_a = -\frac{d[M]}{dt} = k[M^*] \quad (2.27)$$

siendo M la molécula en estado fundamental y  $M^*$  la molécula en el estado excitado  $S_n^v$ .  $I_a$  es la intensidad de luz absorbida por la molécula por unidad de tiempo y volumen.

Cuando un rayo de luz monocromática de intensidad  $I_0$  pasa a través de una sustancia que absorbe homogéneamente, la intensidad de luz transmitida,  $I_t$ , viene dada por la ley de Lambert–Beer:

$$I_t = I_0 10^{-\varepsilon c l} \quad (2.28)$$

donde  $\varepsilon$  es el coeficiente de extinción molar,  $c$  es la concentración de especies absorbidas y  $l$  es la longitud de la trayectoria atravesada por el rayo. La intensidad absorbida vendrá dada entonces por la ecuación:

$$I_a = I_0 - I_t = I_0 (1 - 10^{-\varepsilon c l}) \quad (2.29)$$

La absorbancia es la magnitud que se mide normalmente y se define como:

$$A = \varepsilon c l \quad (2.30)$$

En un espectro de absorción electrónica, la radiación absorbida corresponde a la zona del ultravioleta y visible con energía adecuada para dar lugar a tránsitos entre estados electrónicos. Las moléculas en las cuales se originan estas transiciones se denominan

cromóforos y se caracterizan por presentar grupos funcionales, generalmente compuestos aromáticos, que contienen electrones en orbitales  $\pi$  y en orbitales no enlazantes; los procesos fotofísicos, en la región del espectro indicada, se producen generalmente por transiciones del tipo  $\pi \rightarrow \pi^*$  y  $n \rightarrow \pi^*$ .

#### 2.2.2.2. Procesos de desactivación

Una molécula que se encuentra en un estado excitado se desactiva por diferentes vías fotofísicas regresando al estado fundamental, por lo que, como en cualquier proceso cinético, la eficiencia o rendimiento cuántico ( $\phi$ ) y el tiempo de vida ( $\tau$ ) de un determinado proceso son dos parámetros importantes. La eficiencia cuántica de un proceso dado se puede definir como el número de moléculas que se desactivan por ese proceso con respecto al número total de moléculas activadas, así la eficiencia cuántica de fluorescencia sería la razón entre el número de fotones emitidos por fluorescencia y el número de fotones absorbidos. Admitiendo que todos los procesos de desactivación del estado excitado son unimoleculares, se podría definir como:

$$\phi_F = \frac{k_F}{\sum_i k_i} \quad (2.31)$$

Por tiempo de vida podemos entender el tiempo promedio que una molécula permanece en un estado excitado determinado. Dicho tiempo coincide con el inverso de la constante de velocidad del proceso de desactivación unimolecular de ese estado. El tiempo de vida de un estado excitado que se desactiva por varios procesos unimoleculares será entonces:

$$\tau = \frac{1}{\sum_i k_i} \quad (2.32)$$

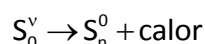
Como se dijo anteriormente, los procesos de desactivación pueden ser radiativos o no radiativos.

## I. Procesos no radiativos

Entre los procesos no radiativos distinguiremos los siguientes procesos:

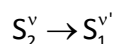
a. Relajación vibracional y rotacional (RV).

Es un proceso exotérmico muy rápido ( $\tau = 10^{-11} - 10^{-15}$  s) debido al choque entre las moléculas y ocurre con mayor probabilidad en los niveles superiores y cuanto más compleja sea la molécula. Corresponde a la transición entre los diferentes estados roto-vibracionales excitados y el estado vibracional fundamental dentro del mismo estado electrónico.



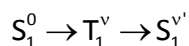
b. Conversión Interna (IC).

Cuando solapan las curvas de potencial de dos estados electrónicos de igual multiplicidad existirán niveles rotacionales y vibracionales que pertenecen a ambos estados, pudiéndose producir un fenómeno de conversión interna, este fenómeno es también muy rápido ( $\tau = 10^{-11} - 10^{-14}$  s). Es un proceso isoenergético, pero va acompañado de una relajación vibracional y rotacional que lo lleva al estado vibracional fundamental.



c. Cruce entre sistemas (ISC).

Es un proceso análogo a la conversión interna pero entre estados electrónicos de diferente multiplicidad, es por ello, teóricamente, una transición prohibida lo que origina que sea un proceso mucho más lento ( $\tau = 10^{-7} - 10^{-11}$  s). Este proceso, como el anterior, es más probable entre niveles de alta energía, donde la diferencia energética entre los estados es menor, y también suele ir acompañado de una relajación rotacional y vibracional.



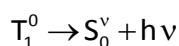


## II. Procesos radiativos

Suponen la emisión de fotones por parte de la molécula excitada para pasar al estado fundamental. Los procesos radiativos o radiantes más importantes son la fosforescencia y la fluorescencia.

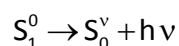
### a. Fosforescencia.

Es, como ya se ha dicho, una transición espectroscópica entre estados de diferente multiplicidad, generalmente se produce desde el estado vibracional triplete más bajo,  $T_1^0$ , hasta los niveles vibracionales del estado singlete fundamental,  $S_0^v$ . Esta transición está prohibida, tanto en absorción como en emisión, por lo que para que tenga lugar es necesario que se produzca un cruce entre sistemas. La fosforescencia es un proceso muy lento ( $\tau = 10^2 - 10^{-3}$  s), por lo que para observarlo es necesario inhibir todos aquellos otros procesos de desactivación más rápidos. Se puede representar el proceso como:



### b. Fluorescencia.

Como se explicó anteriormente, es una transición espectroscópica entre estados de igual multiplicidad que se produce entre estados singletes, generalmente desde el nivel vibracional de menor energía del primer estado electrónico,  $S_1^0$ , a los niveles vibracionales del estado fundamental,  $S_0^v$ . Esta transición está permitida y su tiempo de vida es más rápido que el de fosforescencia, entre  $10^{-7}$  y  $10^{-12}$  s. Se puede representar como:



Se ha observado que la emisión de fluorescencia molecular está formada por bandas que aparecen a longitudes de onda mayores y, por tanto, a energías menores que la banda de absorción responsable de su excitación. Este desplazamiento hacia longitudes de onda mayores se llama desplazamiento de Stokes. Debido a que las diferencias de energía entre los estados vibracionales es aproximadamente el mismo, tanto para el estado fundamental como para el excitado, la absorción y el espectro de excitación, y el espectro de emisión o fluorescencia de un compuesto frecuentemente aparece como una imagen especular de uno del otro.

c. Procesos de desactivación bimoleculares.

Estos son procesos no radiativos que pueden desactivar el primer estado singlete excitado,  $S_1$ , por medio de la interacción de dos o más moléculas, como el caso de la desactivación bimolecular o desactivación colisional, la formación de excíplejos y la transferencia de energía electrónica. Estos procesos hacen disminuir la concentración de moléculas excitadas y, en consecuencia, la intensidad de la emisión de fluorescencia, en el caso de que la sustancia a estudiar sea fluorescente. Esta disminución puede utilizarse para cuantificar el proceso y para obtener la constante de velocidad.

### 2.2.3. Mecanismos de desactivación bimolecular

A continuación se detallan los diferentes tipos de procesos de desactivación o quenching bimolecular, los diferentes complejos interesantes en fotofísica y los procesos de transferencia de energía.

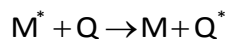
#### 2.2.3.1. Quenching o desactivación bimolecular

Es el proceso de disipación no radiante de energía en fluorescencia, debido a la interacción por contacto directo del cromóforo con otra molécula llamada desactivador o apagador (quencher) presente en el medio. Dependiendo del tipo de interacción podemos distinguir dos tipos de desactivaciones límite<sup>[53]</sup>: *desactivación dinámica*, cuando se produce una colisión entre el cromóforo y el desactivador produciéndose una transferencia no radiativa de energía de excitación al desactivador, y *desactivación estática*, cuando el cromóforo y el desactivador forman un complejo no fluorescente en estado fundamental.

El fenómeno de desactivación ha sido ampliamente estudiado<sup>[64-69]</sup>, sobre todo la desactivación dinámica, ya que por sus características permite el estudio de procesos que ocurren en las cercanías del cromóforo, obteniéndose información sobre su localización y su accesibilidad en un sistema complejo. También permite obtener información sobre las características del medio donde se encuentran cromóforo y desactivador, ya que para que se dé, tiene que ocurrir un proceso mutuo de difusión de ambas moléculas durante el tiempo de vida del estado excitado del cromóforo.

## I. Desactivación dinámica (o por colisión)

Se produce cuando el cromóforo en estado excitado colisiona con la molécula del desactivador transfiriendo su energía a éste. El desactivador, que se encuentra en estado fundamental, absorbe la energía aunque no necesariamente pase a un estado electrónico excitado.



La desactivación dinámica de fluorescencia viene descrita por la ecuación de Stern–Volmer, que relaciona las intensidades de fluorescencia en ausencia y presencia del desactivador, o los rendimientos cuánticos, con la concentración del desactivador:

$$\frac{F_0}{F} = 1 + K_{sv} [Q] \quad (2.33)$$

siendo  $F_0$  y  $F$  las intensidades de fluorescencia, a una longitud de onda determinada, en ausencia y presencia de desactivador respectivamente, también se pueden utilizar las eficiencias cuánticas en lugar de las intensidades de fluorescencia.  $K_{sv}$  es la constante de desactivación de Stern–Volmer, y es igual al producto de la constante de desactivación bimolecular,  $k_Q$ , por el tiempo de vida del cromóforo en ausencia de desactivador:

$$K_{sv} = k_Q \times \tau_0 \quad (2.34)$$

La ecuación de Stern–Volmer también se puede expresar para la desactivación dinámica en función de los tiempos de vida del estado excitado en ausencia y presencia del desactivador:

$$\frac{\tau_0}{\tau} = 1 + K_{sv} [Q] \quad (2.35)$$

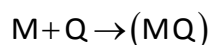
El hecho de que la desactivación dinámica esté controlada por la difusión de las especies que intervienen, hace que la constante de desactivación bimolecular se pueda expresar en función de los coeficientes de difusión de ambas especies mediante la conocida ecuación de Smoluchowski<sup>[53, 63]</sup>:

$$k_Q = \gamma \frac{4\pi N_A}{1000} R D \quad (2.36)$$

siendo  $\gamma$  un coeficiente que define la eficiencia en los choques, si todas colisiones diesen lugar a desactivación este parámetro sería la unidad ( $\gamma=1$ ),  $N_A$  el número de Avogadro,  $R$  el radio de colisión (entendido como la suma de los radios moleculares de los compuestos) y  $D$  la suma de sus coeficientes de difusión. Ya que todo el proceso de desactivación está controlado por difusión, dependerá de todos aquellos parámetros que la alteren, como la temperatura y la viscosidad del disolvente, lo que permite diferenciar la desactivación dinámica y la estática.

## II. Desactivación estática

Desde el punto de vista químico físico tiene menos interés. En este caso, se forma un complejo en estado fundamental entre el desactivador y el cromóforo que al ser excitado no fluoresce. En el proceso de desactivación se eliminan moléculas de cromóforo del medio, pero no se abre ninguna nueva vía de desactivación del estado excitado y, por lo tanto, la vida media del estado excitado del cromóforo (o de fluorescencia)  $\tau$ , no varía en ausencia o en presencia de desactivador.



La desactivación estática también se puede describir por una expresión análoga a la ecuación de Stern–Volmer:

$$\frac{I_0}{I} = 1 + K_s [Q] \quad (2.37)$$

donde  $K_s$  es la constante de equilibrio del complejo formado. Esta constante de equilibrio también depende de la temperatura, pero no de la viscosidad del medio.

Aunque los dos procesos de desactivación, dinámico y estático, dependen de la temperatura, su dependencia es distinta. La desactivación dinámica es un proceso regido por la difusión de las especies que colisionan, por ello al aumentar la temperatura los coeficientes de difusión aumentan y por lo tanto aumenta la constante de desactivación bimolecular. Por el contrario, un aumento de la temperatura supone, normalmente, una disminución de la estabilidad del complejo  $MQ$  y por ello disminuye el valor de la constante de desactivación estática.

### III. Desactivación estática y dinámica combinada

En muchos casos el cromóforo puede sufrir simultáneamente un proceso de desactivación dinámica y estática con el mismo desactivador. Este hecho da lugar a desviaciones positivas en la ecuación de Stern–Volmer, obteniéndose una ecuación de segundo orden con respecto a la concentración del desactivador:

$$\frac{F_0}{F} = 1 + (K_{sv} + K_s)[Q] + K_{sv} K_s [Q]^2 \quad (2.38)$$

La representación de  $F_0/F$  frente a  $[Q]$  de acuerdo con la ecuación anterior no es lineal, pero a partir de ella puede obtenerse la fracción de desactivación dinámica mediante la medida de tiempos de vida, ya que en cualquier caso debe cumplirse la ecuación 2.35 para el proceso.

### IV. Aumento de la esfera de acción del desactivador

En algunos casos se observan desviaciones positivas de la ecuación de Stern–Volmer que no pueden ser explicadas convenientemente considerando una componente estática de complejación en el proceso de desactivación, sino que hay que recurrir a lo que se conoce como *modelo de la esfera de acción de desactivador*. Este modelo considera la existencia de moléculas del desactivador adyacentes al cromóforo cuando llega la excitación del mismo, de manera que todas aquellas que se encuentren dentro de un denominado volumen activo desactivarán al cromóforo sin necesidad de difundir. La desactivación para estos casos se produce de forma previa a la difusión de las especies y el fenómeno se denomina de esfera de acción. La ecuación de Stern–Volmer modificada para este caso sería:

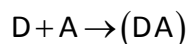
$$\frac{F_0}{F} = (1 + K_{sv} [Q])^{([Q]VN_A 10^{-3})} \quad (2.39)$$

siendo  $V$  el volumen de dicha esfera dentro de la cual la probabilidad de desactivación inmediata es la unidad.

En el caso de sistemas que transfieran la energía, la migración de la energía puede ser también la causa de un aumento de la esfera de acción del desactivador.

### 2.2.3.2. Complejos de interés en fotofísica

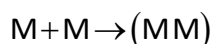
Se llama complejo dador–aceptor a aquel formado por un dador de electrones (D) y un aceptor de los mismos (A), según el siguiente esquema de formación:



Estos complejos normalmente pueden ser detectados en el espectro de absorción por la aparición de una nueva banda debida al complejo de transferencia de carga formado entre el dador y el aceptor, no obstante, también pueden ser caracterizados mediante estudios de fluorescencia<sup>[70,71]</sup>. Estos complejos se pueden clasificar en dos grupos según el estado electrónico de sus componentes:

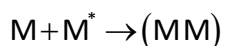
#### I. Dímeros en estado fundamental

Se forman por la interacción entre dos moléculas en el estado fundamental, por lo que son complejos estables en dicho estado. Se comportan como un cromóforo más en el medio, dando su propia banda de absorción y de emisión:



#### II. Fotodímeros

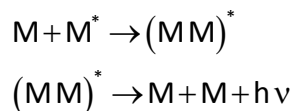
Se forman por la interacción entre una molécula en el estado excitado singlete de menor energía,  $S_1$ , y la molécula en el estado fundamental. Se caracterizan por ser sólo estables en el estado fundamental, disociándose en el estado excitado.



#### III. Exciplejos

Son complejos formados por la interacción entre un cromóforo (dador o aceptor) en el estado excitado  $S_1$ , con otro cromóforo (aceptor o dador) en el estado fundamental. A diferencia del caso anterior, el complejo es estable y tiene energía de enlace sólo en el estado excitado y por ello no es detectado en el espectro de absorción pero sí en el de emisión. Cuando ambos cromóforos son iguales el complejo se denomina *excímero*. El esquema de

formación y descomposición de un excímero sería:



El método más común para estudiar estos complejos es a través del espectro de emisión de fluorescencia, ya que el excímero modifica el espectro de emisión del monómero de una manera característica. Aparece una nueva banda, llamada banda excimérica, a mayor longitud de onda que la banda monomérica de emisión del cromóforo. Ello es debido a que el tránsito espectroscópico para el dímero tiene menor contenido energético que el mismo tránsito para el cromóforo aislado (monómero), como se aprecia en la Figura 2.6. A su vez, la banda excimérica no debe presentar estructura vibracional puesto que el complejo es inestable en el estado fundamental. Cuanto menor sea la diferencia energética entre las bandas monomérica y excimérica, menor será la estabilidad del excímero.

Una forma de cuantificar el excímero, es a través de la relación de intensidades corregidas  $I_D/I_M$  correspondientes a la longitud de onda del máximo de las bandas excimérica y monomérica respectivamente.

Diferentes estudios demuestran que para que se forme un excímero, no sólo es necesario que se aproximen dos cromóforos<sup>[72-74]</sup>, uno en estado excitado y el otro en estado fundamental, sino que además dichos cromóforos deben adoptar una disposición geométrica característica del excímero, denominada tipo sándwich-plana. Dicha disposición, que origina un máximo solapamiento de los orbitales  $\pi$ , requiere que ambos cromóforos se sitúen a una distancia entre 3 y 4 Å.

El proceso de formación de excímeros está controlado por la difusión y por ello depende de la viscosidad del disolvente<sup>[75, 76]</sup>, la temperatura<sup>[77-79]</sup> y de la presión. Al ser un proceso exotérmico, la formación de excímeros está desfavorecida a altas temperaturas, por tanto, el que no aparezca excímero a una temperatura dada, puede ser debido a una baja entalpía de formación que haga que se origine el excímero pero que éste se disocie rápidamente.

Atendiendo al tipo de interacción, los excímeros se pueden clasificar en:

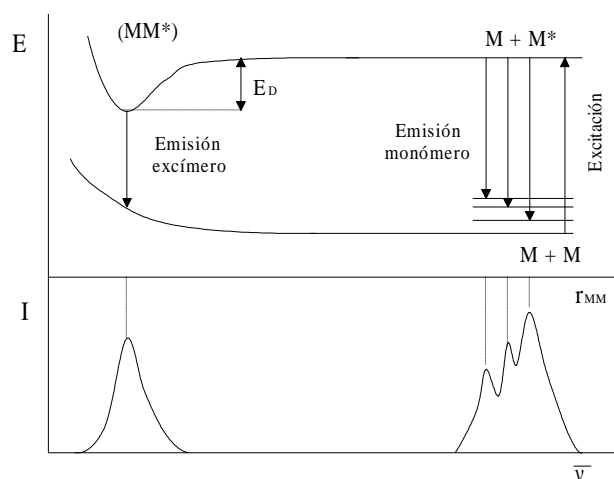


Figura 2.6: Diagrama de energía de formación y disociación de un excímero.

#### a) Excímeros intermoleculares

Son aquellos formados por la interacción entre cromóforos de distintas moléculas, o de distintas cadenas en el caso de polímeros. Se dan en estado sólido y en disolución a altas concentraciones. Este tipo de excímeros permiten estudiar fenómenos que impliquen interacciones intermoleculares.

#### b) Excímeros intramoleculares

Se forman entre cromóforos de una misma molécula o cadena de polímero. Dependen en gran medida de la estructura molecular, siendo por ello interesante su estudio desde el punto de vista conformacional y en el estudio de la dinámica de la cadena que une los cromóforos que interactúan. Estos excímeros se pueden dividir en dos grupos<sup>[80, 81]</sup>:

- Excímeros de corto alcance (SRE, short range excimer). Son aquellos formados normalmente entre los cromóforos adyacentes en la cadena polimérica, bien porque tienen la geometría adecuada en el momento de la excitación o porque adoptan dicha geometría durante el tiempo de vida del estado excitado del cromóforo. En algunos casos, los impedimentos estéricos entre los cromóforos adyacentes dan lugar a excímeros entre grupos más alejados en la cadena.



- Excímeros de largo alcance (LRE, long range excimer). Se originan entre cromóforos alejados en la cadena, pero que se aproximan espacialmente en un momento dado para dar lugar a un excímero. Este tipo de excímeros se forma usualmente en malos disolventes.

Si se trabaja a concentraciones suficientemente bajas podemos considerar tres tipos de mecanismos que contribuyen a la formación de excímeros intramoleculares<sup>[63]</sup>:

- Contribución estacionaria (excímeros preformados).

Es debida a aquellos cromóforos que en el momento de la excitación se encuentran en una conformación adecuada para dar lugar a excímeros. Depende fuertemente de la estructura y conformaciones que pueda adoptar ese polímero.

- Contribución dinámica.

Es debida a aquellos cromóforos que durante el tiempo de vida del estado excitado, evolucionan hacia conformaciones con geometría adecuada sándwich-plana capaces de dar lugar a excímeros. Esta contribución dependerá, obviamente, del tiempo de conversión entre isómeros rotacionales y del tiempo de vida del estado excitado del cromóforo. La viscosidad del medio es también un factor claramente influyente.

- Contribución debida a la transferencia de energía.

Aunque inicialmente la energía se localiza en un cromóforo, durante el tiempo de vida del estado excitado, puede migrar a lo largo de la cadena hasta encontrar otro cromóforo que posea una conformación adecuada para dar lugar a un excímero. Esta contribución dependerá de  $\tau$ , de la viscosidad del medio y del radio de Förster,  $R_0$ , definido más adelante. La migración de energía se realiza en su mayor parte entre cromóforos adyacentes en la cadena, aunque es posible la migración entre cromóforos próximos espacialmente en un momento dado, pero alejados en la cadena.

Los estudios de los excímeros intramoleculares en polímeros, tienen mucho interés desde el punto de vista microscópico ya que permiten obtener conclusiones sobre la estructura, conformación y dinámica de cadena y naturaleza de los enlaces del polímero. Para ello, el estudio se debe realizar a baja concentración de polímero para evitar posibles interacciones entre cadenas, y en determinadas condiciones experimentales.

### 2.2.3.3. Transferencia de la energía electrónica.

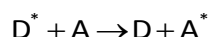
Existen dos mecanismos por los que mayoritariamente puede transferirse la energía: mediante procesos radiativos o no radiativos. A continuación se darán algunos detalles de estos procesos, explicando en mayor detalle sólo los más relevantes para el presente trabajo.

#### a) Reabsorción radiativa

Es un mecanismo en el cual un fotón es emitido y luego reabsorbido por el mismo sistema<sup>[82]</sup>. Este tipo de proceso no disminuye el tiempo de vida de fluorescencia y puede ser fácilmente minimizado ajustando la concentración de la muestra y las condiciones experimentales.

#### b) Transferencia de energía no radiativa

Son procesos de desactivación del estado excitado que implican la cesión de la energía desde una molécula dadora excitada electrónicamente  $D^*$ , a otra molécula aceptora, A, según el siguiente proceso:



Los estados implicados en la transferencia de energía son los estados electrónicos excitados de A y D, lo que hace al mecanismo diferente al fenómeno de desactivación bimolecular o quenching. Las moléculas A y D pueden ser iguales o diferentes y la transferencia puede producirse entre cromóforos de diferentes moléculas (intermolecular) o dentro de la misma molécula (intramolecular).

Los procesos de transferencia de energía pueden ocurrir por diferentes mecanismos<sup>[63]</sup>. El mecanismo más interesante en sistemas poliméricos es la transferencia de energía por resonancia, también denominada de tipo Förster<sup>[83-85]</sup>. Este proceso es debido a interacciones coulómbicas de tipo dipolo–dipolo de largo alcance y su eficiencia depende del solapamiento entre el espectro de emisión del dador y el espectro de absorción del aceptor, de la orientación relativa de los momentos de la transición del dador y el aceptor, y de la distancia entre ambos.

Para un sistema sencillo constituido por un dador D y un aceptor A separados por una distancia fija R, la constante de velocidad de transferencia de energía por resonancia,  $k_{ET}$ ,

vendrá dada por la ecuación de Förster:

$$k_{ET} = \frac{9000 (\ln 10) \kappa^2 \Phi_D}{128 \pi^2 n^4 N_A R^6 \tau_D} \int_0^\infty F_D(\lambda) \epsilon_A(\lambda) \lambda^4 d\lambda \quad (2.40)$$

donde  $\Phi_D$  es el rendimiento cuántico del dador en ausencia del aceptor,  $\tau_D$  es el tiempo de vida del dador en ausencia del aceptor,  $n$  es el índice de refracción del medio,  $N_A$  es el número de Avogadro,  $R$  es la distancia entre el dador y el aceptor,  $F_D(\lambda)$  es la intensidad de fluorescencia del dador corregida en el intervalo de longitudes de ondas de  $\lambda$  a  $\lambda+d\lambda$ , estando la intensidad total normalizada a la unidad; y  $\epsilon_A(\lambda)$  es el coeficiente de extinción molar del aceptor en función de  $\lambda$ . La integral de la ecuación 2.40 se denomina integral de solapamiento y se designa normalmente por  $J$ . Dicha integral expresa el grado de solapamiento entre el espectro de emisión del dador normalizado a la unidad y el espectro de absorción del aceptor.  $J$  se puede obtener por integración gráfica.  $\kappa^2$  se denomina *factor orientacional* y describe la orientación relativa en el espacio de los momentos de la transición del dador y el aceptor. Dicho factor viene dado por la expresión:

$$\kappa^2 = (\cos\theta_T - 3\cos\theta_D\cos\theta_A)^2 \quad (2.41)$$

siendo  $\theta_T$  el ángulo entre el momento de la emisión del dador y el momento de la absorción del aceptor, y  $\theta_D$  y  $\theta_A$  los ángulos entre dichos momentos y el vector que une los centros del dador con el aceptor.

Dependiendo de la orientación relativa entre el dador y el aceptor, el factor orientacional puede variar entre 0 y 4, sin embargo, en el caso de cromóforos aislados orientados al azar<sup>[53]</sup>, toma el valor de 2/3.

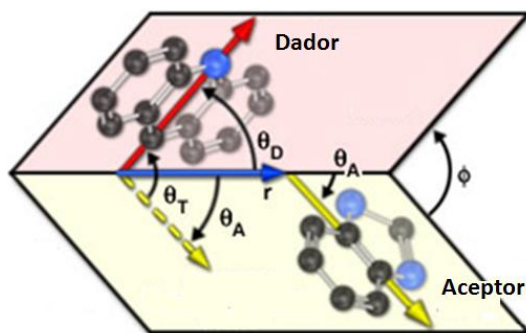


Figura 2.7: Representación de los ángulos que definen la orientación relativa entre los momentos dipolares del dador y el aceptor y que intervienen en la expresión que define el factor orientacional,  $\kappa^2$ .

Un parámetro importante es el denominado radio o distancia de Förster,  $R_0$ , que corresponde a la distancia  $R$  entre el dador y el aceptor a la cual la velocidad de transferencia de energía,  $k_{ET}$ , es igual a la velocidad de desactivación del dador por otras vías en ausencia del aceptor,  $k_D = \tau_D^{-1}$ . A dicha distancia, ambos procesos son igualmente probables y la mitad de las moléculas del dador se desactivan por transferencia de energía. Es decir, cuando  $R = R_0$ , en la ec. 2.40 se ha de cumplir  $k_{ET} = \tau_D^{-1}$ , obteniéndose:

$$R_0^6 = \frac{9000}{128} \frac{(\ln 10)}{\pi^2} \frac{\kappa^2 \phi_D}{n^4 N_A} J \quad (2.42)$$

A su vez, de acuerdo con la expresión anterior, en el caso de dos moléculas X e Y que autotransfieren la energía en procesos como  $X^* \rightarrow X$  e  $Y^* \rightarrow Y$ , en el mismo medio y en las mismas condiciones experimentales, la relación entre sus radios de Förster vendrá dada por:

$$\frac{R_0^6(X)}{R_0^6(Y)} = \frac{\kappa_X^2 \times \phi_X \times J_X}{\kappa_Y^2 \times \phi_Y \times J_Y} \quad (2.43)$$

donde los valores de  $J_X$ ,  $J_Y$ ,  $\phi_X$  y  $\phi_Y$  se pueden obtener experimentalmente.

A partir de las ecuaciones 2.40 y 2.42 se puede determinar la velocidad de transferencia electrónica en función de la distancia  $R$  entre las moléculas dadora y aceptora:

$$k_{ET} = \frac{1}{\tau_D} \left( \frac{R_0}{R} \right)^6 \quad (2.44)$$

Es importante destacar que para distancias entre las moléculas D y A menores que el radio de Förster,  $R < R_0$ , el proceso de transferencia de energía será mayoritario frente a otras vías de desactivación.

Otro parámetro medido frecuentemente es la eficiencia del proceso de transferencia de energía,  $\Phi_{ET}$ , que corresponde a la fracción de fotones absorbidos por el dador que son transferidos al aceptor. Se expresa como:

$$\Phi_{ET} = \frac{k_{ET}}{k_D + k_{ET}} \quad (2.45)$$

Dicha eficiencia del proceso de transferencia puede ser expresada también a partir de la ecuación 2.44 en función de la distancia entre el aceptor y el dador:

$$\Phi_{ET} = \left( 1 + \frac{R^6}{R_0^6} \right)^{-1} \quad (2.46)$$

Es importante considerar que todas las expresiones anteriores se aplican estrictamente a pares dador–aceptor separados por una distancia y orientación fija, es decir, en el caso de un par D-A unidos por una cadena en una conformación determinada. Esa cadena puede adoptar un número relativamente grande de conformaciones, por tanto existirá una distribución de distancias y orientaciones entre D y A. En las ecuaciones anteriores todos los parámetros que dependan de la conformación han de ser promediados convenientemente, teniendo en cuenta la estabilidad relativa y el peso estadístico de cada una de ellas.

#### 2.2.3.3.1. Migración de la energía

En sistemas poliméricos que contienen grupos cromóforos formando parte intrínseca de la misma y uniformemente distribuidos a lo largo de la cadena, se denomina *migración de la energía* o migración intramolecular de la energía electrónica, al proceso que implica múltiples pasos de transferencia de energía no radiativa entre tales cromóforos<sup>[55, 63]</sup>. En este caso, la energía de excitación se localiza durante un corto periodo de tiempo en un determinado grupo transfiriéndose a lo largo de la cadena hasta una posible trampa o zona de baja energía, como impurezas, defectos físicos, grupos antena o los propios excímeros.

Existen tres tipos de formas de transferencia de energía que contribuyen a la migración de la energía en una cadena polimérica. Un primer proceso debido a la transferencia entre grupos cromóforos vecinos en la cadena, separados por fragmentos flexibles<sup>[86-89]</sup>; un segundo proceso de transferencia entre cromóforos no vecinos cuando existen impedimentos estéricos o estructurales en la cadena<sup>[90]</sup>, y un tercer proceso entre cromóforos próximos físicamente en un momento dado, pero alejados en la cadena polimérica<sup>[91, 92]</sup>.

Los dos métodos comúnmente usados para detectar la migración de la energía electrónica en polímeros son<sup>[55]</sup>:

## a) Medidas de desactivación o quenching

Consisten en la medida de la desactivación de la fluorescencia de un cromóforo que forma parte intrínseca del polímero mediante un desactivador dinámico. El aumento de la esfera de acción del desactivador cuando se realizan experimentos de desactivación del polímero, comparado con los de un compuesto modelo que no transfiera la energía, se interpreta como debido a la migración de la energía.

Para sistemas complejos como los polímeros, cuyos decaimientos de la intensidad de fluorescencia son multiexponenciales,  $\tau$  se puede calcular como una media de las componentes individuales de la función de decaimiento, que tenga en cuenta la contribución que presenta cada componente, mediante la siguiente expresión:

$$\langle \tau \rangle = \frac{\sum_i A_i \tau_i^2}{\sum_i A_i \tau_i} \quad (2.47)$$

Esta ecuación considera que cada componente de tiempo de vida es debida a especies independientes y que cada componente se desactiva de forma independiente pero con la misma  $k_Q$ , por tanto  $F_0/F$  se relaciona con la concentración de quencher a través de la ecuación 2.33.

Por otra parte, según la ecuación de Smoluchowski-Einstein modificada para procesos regidos por difusión que implique un choque bimolecular (ec. 2.36), la constante  $k_Q$  se podría expresar como<sup>[93]</sup>:

$$k_Q = 4N_A R (D_c + D_Q + \Lambda_m) \gamma \quad (2.48)$$

donde  $D_c$  y  $D_Q$  son los coeficientes de difusión para la especie en estado excitado y el desactivador, Q, respectivamente. El coeficiente de difusión  $D_{CCl_4}$  ( $D_c$ ), cuando se utiliza  $CCl_4$  como desactivador, es  $1.51 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ .  $\Lambda_m$  es un parámetro con unidades de coeficiente de difusión, denominado coeficiente de migración de la energía o simplemente coeficiente de migración, y representa una medida de la cuantía del proceso de transferencia. R es la suma de los radios moleculares de las especies excitadas y el desactivador,  $N_A$  es el número de Avogadro y  $\gamma$  es el factor que mide la eficiencia en la desactivación al colisionar la especie excitada y el desactivador. Si suponemos que:

- a)  $\gamma$  y  $R$  no varían para cualquiera de las muestras de polímero donde interviene el mismo par cromóforo-desactivador.
- b) El cromóforo (en el caso de este trabajo, carbazol) es una especie unida covalentemente a la cadena polimérica y apenas difunde durante el tiempo de vida en el estado excitado, es decir,  $D_c \approx 0$
- c)  $\Lambda_m \approx 0$  para el polímero ( $P_{\text{modelo}}$ ) que tenga el contenido más bajo en grupos cromóforos y para el que dichos grupos cromóforos están suficientemente alejados en la cadena, como para que  $R \gg R_0$ .

A partir de la ecuación 2.48 se puede obtener la siguiente:

$$\Lambda_m = D_{\text{CCl}_4} \left( \frac{k_Q^P - k_Q^{P_{\text{modelo}}}}{k_Q^{P_{\text{modelo}}}} \right) \quad (2.49)$$

Esta ecuación proporciona el coeficiente de migración de la energía del estado excitado,  $\Lambda_m$ , que está directamente relacionado con la eficiencia en transferencia de energía entre grupos cromóforos. Para ello debemos obtener las constantes de desactivación verdaderas,  $k_Q$ , de los diferentes sistemas, que se calculan de las representaciones de Stern-Volmer y del promedio de tiempo de vida en ausencia de desactivador,  $\langle \tau \rangle$ , a partir de los perfiles de decaimiento de fluorescencia.

La extensión de la migración de la energía también se puede cuantificar mediante otro parámetro denominado distancia o distancia promedio de desplazamiento de la energía de excitación,  $\langle L_m \rangle$ , durante el tiempo de vida del dador,  $\tau_0$ , que se relaciona con los coeficientes de difusión  $D$  y  $\Lambda_m$  mediante la expresión:

$$\langle L_m \rangle = (2(D + \Lambda_m)\tau_0)^{1/2} \quad (2.50)$$

## b) Medidas de polarización de fluorescencia

Si la emisión de un cromóforo tiene lugar antes de que dicho cromóforo relaje su geometría o transfiera la energía, la emisión tendrá una cierta polarización determinada por los ángulos entre los momentos de la transición de la absorción y la emisión. Sin embargo, si durante la vida del estado excitado del cromóforo, tienen lugar fenómenos que modifiquen la orientación de estos momentos, como difusión rotacional, cambios conformacionales o transferencia de energía, se producirá una despolarización de la emisión en mayor o menor grado. Si se reducen o eliminan los procesos de difusión y la dinámica de la cadena, realizando las medidas de polarización de fluorescencia del cromóforo en un medio suficientemente rígido (una matriz polimérica o un disolvente viscoso a baja temperatura) y en ausencia de cualquier causa extrínseca de despolarización, el grado de despolarización representará una medida de la transferencia o migración de energía.

Existen dos magnitudes relacionadas que miden la polarización de la emisión o el mayor o menor grado de despolarización de la misma, la anisotropía de fluorescencia ( $r$ ) y la polarización ( $P$ ) que se definen por las siguientes ecuaciones:

$$r = \frac{I_{\parallel} - I_{\perp}}{I_{\parallel} + 2I_{\perp}} \quad (2.51)$$

$$P = \frac{I_{\parallel} - I_{\perp}}{I_{\parallel} + I_{\perp}} \quad (2.52)$$

donde  $I_{\parallel}$  y  $I_{\perp}$  son las intensidades de fluorescencia de la emisión polarizada, vertical ( $I_{\parallel}$ ) y horizontal ( $I_{\perp}$ ), cuando la muestra se excita con luz verticalmente polarizada.

Existen varios fenómenos que pueden hacer que las medidas de anisotropía disminuyan respecto a los valores máximos teóricos. La causa más frecuente es la difusión rotacional, si tal difusión tiene lugar durante el tiempo de vida del estado excitado y desplaza el dipolo de emisión del cromóforo. Por esta razón los cromóforos que se encuentran en una disolución acuosa de escasa viscosidad presentan valores de anisotropía cercanos a cero. Por la misma razón, macromoléculas muy flexibles con barreras de rotación de enlaces bajas dan también valores bajos de anisotropía. Otro de los motivos que conducen a una disminución de la anisotropía es la transferencia de energía entre cromóforos, ya que cada proceso de



transferencia entre dador y aceptor no implica necesariamente la misma orientación de los momentos de transición de ambas especies, por lo que cada salto contribuirá a una despolarización. No obstante, como se indicó anteriormente, los fenómenos que impliquen difusión se pueden minimizar en medios suficientemente rígidos, ya que en este tipo de medios el grado de despolarización de la fluorescencia será proporcional a la eficiencia en la transferencia o migración de energía. Así pues, las medidas de anisotropía o polarización de la fluorescencia son útiles para obtener información acerca de los fenómenos de transferencia y migración de energía.

El valor de  $r$  puede estar comprendido entre -0.2 y 0.4. Estos límites corresponderán al caso en el que los momentos dipolares de la transición de absorción y emisión sean perpendiculares ( $r = -0.2$ ) o paralelos ( $r = 0.4$ ). De hecho, la anisotropía de un cromóforo se relaciona con el ángulo de desplazamiento entre esos momentos dipolares de absorción y emisión,  $\beta$ , mediante la siguiente expresión<sup>197</sup>.

$$r_0 = \frac{2}{5} \left( \frac{3 \cos^2 \beta - 1}{2} \right) \quad (2.53)$$

Siendo el término  $r_0$  la anisotropía observada por un cromóforo aislado en ausencia de cualquier otra causa extrínseca de despolarización de la fluorescencia descrita anteriormente (difusión rotacional o transferencia de energía). Por ejemplo, una anisotropía de 0.39 correspondería a un ángulo de  $7.4^\circ$  entre los momentos dipolares de la transición y un valor de  $r = 0$  correspondería a un ángulo de  $54.7^\circ$ .

#### 2.2.4. Fotoconducción

La fotoconductividad se define como el aumento de la conductividad eléctrica de un material debido a la acción de radiación incidente. En un proceso de fotoconducción, un fotón de suficiente energía es absorbido por un material que reúne características fotoconductoras y un electrón de la banda de valencia pasa a la banda de conducción, dejando un hueco vacío en esta última, es decir, se crea un par electrón-hueco libre (excitón). Estos dos portadores contribuyen al aumento de la conductividad del material. Así pues, como requisito para que un material actúe como fotoconductor y sea capaz de conducir la electricidad, es necesario que estén presentes portadores de carga y que estos sean capaces de migrar bajo la influencia de un campo eléctrico polarizado. El transporte de carga, al igual que el transporte de energía, no

involucra el desplazamiento de masa. Para que un polímero sea fotoconductor, la absorción de un fotón debe llevar a la formación de portadores de carga móviles, aunque es posible que procesos de transferencia de energía precedan a la formación de estos portadores de carga, contribuyendo a la eficiencia del proceso. La migración de los portadores a lo largo de la cadena se puede considerar bien como el movimiento de un hueco o carga positiva hacia un electrodo negativo o como el transporte de un electrón hacia un electrodo positivo (Figura 2.8). Muchos estudios se han llevado a cabo sobre el tema de fotoconductividad de semiconductores<sup>[11, 13, 14, 94-96]</sup>, y dentro de los polímeros fotoconductores el más estudiado ha sido el poli(N-vinilcarbazol).

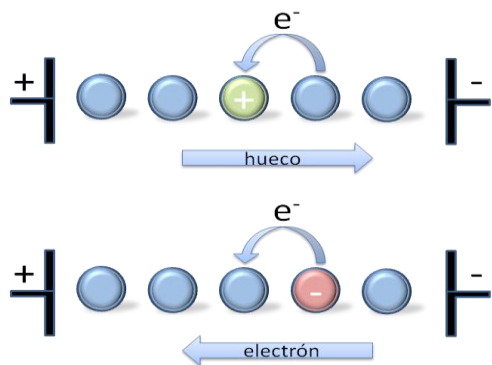


Figura 2.8: Diagrama de la migración de los portadores de carga.

Un proceso de fotoconducción involucra varias etapas:

#### I. Absorción de radiación

El primer paso para la generación de carga es la absorción de radiación. Para intensidades de luz bajas, los materiales fotoconductores lo son verdaderamente sólo para la longitud de onda de absorción. El grupo Cz absorbe en la zona UV, por tanto el PVCz y sus derivados son fotoconductores en esa zona. Para generar carga mediante luz visible, se dopa el material con diversos colorantes o aceptores de electrones que formen complejos de transferencia de carga coloreados y que absorban en el visible.

#### II. Generación de portadores de carga

Los grupos activos absorben la luz y son excitados formando pares electrón-hueco estrechamente unido y estable. Estos son capturados y disociados en zonas dadoras-aceptoras

debido a la presencia de grupos funcionales polarizados capaces de dar lugar a separación de las cargas.

### III. Inyección de portadores de carga

Es posible agregar portadores de carga mediante fotogeneradores externos que se adicionan al transportador de carga intrínseco. Estos fotogeneradores son generalmente colorantes que se dispersan en la matriz de polímero. Los portadores generados por el colorante tras la absorción de luz visible, se “inyectan” directamente en el polímero. Tanto el proceso de inyección, como el de fotogeneración y de transporte de carga dependen del campo eléctrico aplicado.

### IV. Transporte de portadores de carga

Los portadores de carga se mueven a través del sistema bajo la influencia de un campo eléctrico. En estos procesos la especie fotoconductora (grupos Cz en el PVCz, por ejemplo) cede electrones al electrodo en un primer paso y se convierte en un radical catiónico. Este radical catiónico de PVCz puede estabilizarse por un proceso de resonancia entre cromóforos vecinos en la cadena<sup>[97, 98]</sup>. El transporte de portadores se puede entender entonces como un proceso de saltos (hopping mechanics) térmicamente activados, donde un hueco localizado en una zona, salta a otra en presencia del campo eléctrico (Figura 2.8). El catión radical en movimiento puede aceptar un electrón de los grupos Cz neutros que se encuentran en la vecindad, y éste pasa a convertirse en un hueco (catión).

### V. Recombinación

Las fuerzas coulómbicas causan, eventualmente, la recombinación de los electrones libres y los huecos en sitios en el circuito donde se den las condiciones. Este proceso compite con la generación de portadores de carga.

### VI. Proceso de captura

Durante el tránsito, los portadores no se mueven a una velocidad uniforme sino que residen la mayor parte del tiempo en estados localizados (trampas) y sólo ocasionalmente son liberados de estas trampas para moverse en la dirección del campo. Estas trampas pueden describirse como superficiales o profundas, aunque estos términos son relativos y están

relacionados con el tiempo de liberación de los portadores. Las trampas superficiales son aquellas en las que los portadores de carga son liberados en el tiempo que dura un experimento. El proceso de captura es responsable de la movilidad extremadamente baja de los portadores de carga en la mayoría de los polímeros.

En una buena parte estos pasos, en especial en el transporte de portadores de carga, una mayor migración de energía contribuye a aumentar la eficiencia del proceso global de fotoconducción. Una forma de aumentar esta capacidad fotoconductora, sería aumentar el número de cromóforos, ya que, en principio, una alta concentración de cromóforos haría aumentar la migración de energía intramolecular entre grupos carbazol y, por ende, la capacidad fotoconductora de un material. Pero esa alta concentración también favorecería formación de excímeros de carbazol, que a su vez actúan como trampas de la transferencia de energía, desfavoreciendo el proceso de fotoconducción. Alcanzar una concentración óptima de cromóforos carbazol es uno de los objetivos de este trabajo. Para ello se ha recurrido a la síntesis de copolímeros con distinta composición de grupos carbazol, para obtener la eficiencia en la migración de la energía en cada uno de ellos.

### 2.3. Principios de Dinámica Molecular

La dinámica molecular<sup>[99-102]</sup> (MD, molecular dynamics) es una técnica de simulación clásica de moléculas, en la que se permite que átomos interactúen de manera intra- e intermolecular por un período de tiempo determinado, recogiendo la posición y velocidad instantánea de los mismos a intervalos regulares de tiempo. Ello permite conocer la trayectoria de cada uno de los átomos y obtener una visualización del movimiento de los mismos. En general, los sistemas macromoleculares son complejos y consisten de un gran número de partículas en movimiento, por lo que es muy difícil encontrar sus propiedades de forma analítica. Para evitar este problema, la MD utiliza métodos numéricos, representando un punto intermedio entre los experimentos y la teoría, pudiendo ser entendida como un experimento en el ordenador.

Para utilizar esta técnica de forma correcta, es importante entender las aproximaciones utilizadas y evitar caer en el error conceptual de que se está simulando el comportamiento real y exacto de un sistema molecular. Los métodos de integración de las ecuaciones de Newton del movimiento son aproximados, lo cual genera errores numéricos acumulativos, que pueden ser minimizados seleccionando los algoritmos apropiados, aunque no pueden ser eliminados del todo. Por otro lado, las interacciones entre las partículas se modelan con un campo de fuerza aproximado, más o menos adecuado, dependiendo del sistema que se quiera resolver.

El resultado de una simulación de MD son las posiciones  $r_i$  y velocidades  $v_i$  de cada átomo de la molécula, para cada instante discreto en el tiempo. A esto se le llama trayectoria.

Si se considera una molécula sencilla como el etano aislado en el vacío, sin interactuar con ninguna otra molécula y sin que sobre ella actúen fuerzas externas, los átomos de esta molécula permanecerán en movimiento debido a dos efectos internos:

- El campo de fuerzas interno de la molécula

Los átomos interactúan entre sí mediante fuerzas de atracción y repulsión, produciéndose elongaciones, contracciones, rotaciones, etc., de los enlaces, que originarán fuerzas que pretenden devolver la molécula al estado de equilibrio. Por ejemplo, para la molécula de etano se producirán fuerzas entre los átomos que tienden a que la molécula adopte sus conformaciones más estables, es decir las conformaciones alternadas ( $g^+$ ,  $g^-$  y  $t$ ).

- La agitación térmica

Es la responsable de que cada átomo  $i$  tenga una energía cinética determinada por la temperatura a la que se encuentre la molécula. Se puede simplificar esta contribución considerando que en MD interesa estudiar los movimientos relativos de unos átomos con respecto a otros, por lo que a la energía cinética total se pueden restar las energías de rotación y translación de la molécula en su conjunto, lo que supone suprimir seis grados de libertad, siendo la energía total entonces:

$$E_c = \frac{L-6}{2} k_B T \quad (2.54)$$

Una vez planteadas las bases en torno a las cuáles actúan las fuerzas sobre la molécula, interesa conocer en qué medida lo hacen y cómo influyen sobre cada uno de los átomos que componen la molécula en un instante dado, conociendo así como evolucionan con el tiempo. Se comienza por adjudicar unas posiciones iniciales  $r_i$  a los átomos. Lo más razonable es que estas posiciones reproduzcan una conformación de mínimo relativo de energía, ya que será la forma más probable de encontrar la molécula. A partir de esta posición se puede calcular la energía de la molécula,  $E(r_i)$ , y con ella la fuerza que actúa sobre cada átomo,  $F_i$ . A cada átomo se le asigna una velocidad relacionada con la temperatura a la que se realiza el cálculo,  $v_i$ ; así el movimiento de cada átomo  $i$  vendrá determinado por la ecuación de Newton.

$$F_i = m_i a_i = -\nabla E \quad (2.55)$$

$$-\frac{\delta E}{\delta r_i} = m_i \frac{\delta^2 r_i}{\delta t^2} \quad (2.56)$$

Esta ecuación se aplica a cada átomo y en las tres direcciones del espacio, por lo que habrá 3N ecuaciones diferenciales que resolver. La condición de contorno será  $v(t)$  y los límites de integración  $t$  y  $t + \delta t$ . De esta manera se obtienen  $r(t + \delta t)$ ,  $E(t + \delta t)$ ,  $F(t + \delta t)$  y  $v(t + \delta t)$ . Realizando el mismo proceso para distintos incrementos de tiempo es posible calcular la trayectoria de cada átomo a lo largo del tiempo. Sin embargo, a la hora de resolver estas integrales, se utilizan algunos métodos para simplificarlas<sup>[103]</sup>. Uno de los más intuitivos y utilizados es el algoritmo de Verlet<sup>[104]</sup>. Este algoritmo se basa en un desarrollo en serie de las posiciones en los momentos  $t + \delta t$  y  $t - \delta t$ :

$$r(t - \delta t) = r(t) - v(t)\delta t + \frac{1}{2}a(t)\delta t^2 - \dots \quad (2.57)$$

$$r(t + \delta t) = r(t) + v(t)\delta t + \frac{1}{2}a(t)\delta t^2 + \dots \quad (2.58)$$

A partir de estas dos ecuaciones se elimina la velocidad y se puede despejar la posición del átomo a tiempo  $t + \delta t$ , conocidas sus posiciones a tiempos  $t - \delta t$  y  $t$ , así como su aceleración a tiempo  $t$ .

$$r(t + \delta t) = r(t) - r(t - \delta t) + a(t) \quad (2.59)$$

Se debe calcular la velocidad para obtener la energía cinética del sistema y con ello la temperatura, para lo cual se obtiene la velocidad media en un tiempo  $t$ :

$$v(t) = \frac{r(t + \delta t) - r(t - \delta t)}{2\delta t} \quad (2.60)$$

Según este algoritmo, a partir de una conformación inicial arbitraria  $r(t)$ , se calcula  $E(t)$ ,  $F(t)$  y  $a(t)$ . Asignando unas velocidades iniciales a cada átomo que estén de acuerdo con la temperatura a la que se realiza el cálculo se obtiene  $r(t - \delta t)$  (ecuación 2.57). Posteriormente, aplicando sucesivamente las ecuaciones 2.59 y 2.60 se obtiene la trayectoria para los diferentes incrementos de tiempo.

Un problema que presenta el cálculo realizado de esta forma, es que las velocidades vienen controladas por las aceleraciones, las que están controladas por las fuerzas, las cuales a su vez dependen de las energías de cada conformación. Según la molécula se encuentre en un mínimo o en un máximo de energía, sus velocidades variarán mucho, y con ellas las temperaturas. Debido a ello, este método no es conveniente cuando se quiere trabajar a temperatura constante.

Uno de los algoritmos utilizado como alternativa al de Verlet, que mejora la precisión y velocidad de cálculo, es el denominado salto de la rana (leap-frog)<sup>[103]</sup>. En este algoritmo cada uno de los intervalos  $\delta t$  se divide en dos y se supone que la aceleración permanece constante durante el tiempo  $t - \delta t/2$  y  $t + \delta t/2$ , con lo cual las velocidades en los semi-intervalos  $v(t + \delta t/2)$  y las posiciones en los intervalos  $r(t + \delta t)$  se pueden calcular mediante las ecuaciones:

$$v\left(t + \frac{\delta t}{2}\right) = v\left(t - \frac{\delta t}{2}\right) + a(t)\delta t \quad (2.61)$$

$$r(t + \delta t) = r(t) + v\left(t + \frac{\delta t}{2}\right)\delta t \quad (2.62)$$

Con las premisas anteriores el algoritmo consiste en:

- Tomar un  $r(t)$  inicial, preferiblemente una posición de equilibrio.
- Asignar unas velocidades aleatorias a cada átomo en función de la temperatura de cálculo para un tiempo  $t - \delta/2$ .
- A partir de  $r(t)$  se calcula  $E(t)$ ,  $F(t)$  y  $a(t)$ .
- Con  $a(t)$  y  $v(t - \delta/2)$  se calcula  $v(t + \delta/2)$ .
- Posteriormente con  $v(t + \delta/2)$  y  $r(t)$  se obtiene  $r(t + \delta t)$  con lo que se puede iniciar de nuevo el ciclo.

Como se puede observar, las velocidades que se utilizan van siempre un semi-intervalo por detrás o por delante del resto de parámetros y sirven de apoyo para el cálculo de los siguientes intervalos, de ahí el nombre de salto de la rana. Por otro lado, al ser la velocidad una variable natural del algoritmo, permite ir controlando en todo momento la velocidad de los átomos y con ello su temperatura, que era el principal problema que presentaba el algoritmo anterior.

Cada cierto tiempo se eliminan del proceso los impulsos lineales y angulares totales, para quedar sólo con los movimientos relativos de unos átomos respecto a otros. Como último paso se archivan cada cierto tiempo las posiciones y velocidades de los átomos que luego se utilizarán para analizar las propiedades que se deseen del sistema.

Para realizar todos estos cálculos se tienen que seguir una serie de pasos comunes a todos ellos:

a) Construcción de la molécula sobre la que se va a realizar el cálculo, para ello se le atribuyen longitudes de enlace, ángulos, cargas, etc., previamente conocidos. Normalmente todos los programas disponen de una base de datos en la que residen todos los parámetros medidos anteriormente en moléculas similares.



b) Minimización de la energía de la molécula, con respecto a todas las coordenadas internas (longitudes, ángulos de enlace, ángulos de rotación, etc.) usando el algoritmo adecuado, con lo que obtendremos uno de los mínimos de energía en los que puede encontrarse la molécula<sup>[105]</sup>.

c) Termostatización. Es necesario asignar unas velocidades iniciales aleatorias ( $v_i$ ) para cada átomo de la molécula, con la condición de que se reproduzca la temperatura de trabajo. Sin embargo, cuando se trabaja a temperaturas de trabajo relativamente altas, de 400 a 1000 K, estas velocidades van a ser muy grandes, por lo que si se asignan al azar se producen deformaciones drásticas en la molécula, poco realistas en los primeros momentos. A medida que transcurre el tiempo, el campo de fuerzas va actuando y suele imponerse sobre estas deformaciones no realistas y la molécula vuelve a adoptar conformaciones más reales. Con el fin de evitar estas deformaciones, es mejor comenzar a bajas temperaturas e ir aplicando incrementos de temperatura cada cierto tiempo hasta llegar a la temperatura deseada. Una vez alcanzada esta temperatura, se deja que el sistema se equilibre o termostatice durante un periodo de tiempo y posteriormente se empiezan a recoger datos para su posterior análisis. Un condicionante que hay que tener en cuenta cuando se fija la temperatura de trabajo es que si ésta no es lo suficientemente alta, se puede alcanzar un punto durante la trayectoria en el que la molécula quede atrapada en un pozo de potencial. Ello significa que sólo pueda moverse dentro de un intervalo de energías con lo cual no reproduzca la realidad de su movimiento experimental.

d) Adjudicación del intervalo de integración,  $\delta t$ . El valor de tiempo  $\delta t$  para el que se hace cada ciclo de integración es un parámetro de gran importancia en todo cálculo de MD. En un principio se puede pensar que cuanto menor sea éste, más preciso será el cálculo, sin embargo esto requerirá más tiempo de cálculo, por ello es conveniente llegar a un compromiso entre ambos factores. Un valor mínimo será aquél que permita apreciar los movimientos más rápidos de la molécula que puedan influir en las propiedades que posteriormente se quieran obtener.

e) Número de ciclos de integración que se deben realizar, excluyendo los utilizados en el proceso de termostatización. Aumentar el número de ciclos de integración implica aumentar la fiabilidad de los resultados, pero también, aumentar el tiempo de cálculo. Del producto del número de ciclos de integración por el intervalo de integración  $\delta t$  resulta el tiempo durante el cual se estudia la molécula. Este tiempo ha de ser el suficiente para que la

molécula pase por todas las conformaciones accesibles, sobre todo si lo que se pretende es usar la MD para obtener propiedades de equilibrio.

f) Obtención de datos. Una vez que finaliza el periodo de termostatación se empiezan a recoger datos, ello significa guardar las conformaciones adoptadas por la molécula cada cierto tiempo para su posterior análisis. Guardar las conformaciones obtenidas después de cada ciclo de integración, no es útil, ya que las variaciones de una conformación a la siguiente son mínimas y se obtendrían demasiados ficheros de datos que harían el análisis muy engorroso. Se necesita llegar a un compromiso entre el detalle del análisis y la cantidad de datos que se pueden manejar, y recoger datos cada cierto número de pasos de integración.

g) Análisis de los resultados. Consiste en calcular las magnitudes conformacionales interesantes para el estudio propuesto a lo largo del tiempo o utilizando la metodología adecuada para magnitudes en el equilibrio.

La dinámica molecular ayuda a explicar las conductas experimentales observadas en las series de copolímeros en los procesos intramoleculares dependientes de la conformación, como la cantidad de excímeros y la transferencia de energía electrónica.

### 2.3.1. Criterios para obtener la probabilidad de excímeros

Para que se forme un excímero intramolecular son necesarios unos requisitos geométricos que permiten que dos cromóforos, que forman parte de la misma molécula, adopten una estructura tipo “sándwich-plana”, en la que tales cromóforos se encuentren aproximadamente paralelos y solapando, a una distancia de aproximadamente  $3.5 \text{ \AA}$  [17,89]. Estas condiciones cualitativas, se pueden escribir de un modo cuantitativo estableciendo un criterio más o menos relajado que admita posibles ajustes en aquellos grados de libertad que pudieran variar durante el tiempo de vida del estado excitado. Los tres parámetros que determinan las características que deben cumplir ambos cromóforos para la formación del excímero, se pueden resumir en:

- Orientación relativa de anillos. El ángulo entre los planos de cada grupo cromóforo determina la orientación relativa de esos grupos. Se considera que la geometría para la formación de excímero es adecuada si dicho ángulo es menor de  $40^\circ$  ( $0 < \Psi < 40^\circ$ )

- Desplazamiento del solapamiento entre anillos. La posición o desplazamiento relativo de los anillos que interaccionan puede definirse utilizando el vector ( $\vec{r}$ ) que une los centros de masas de esos anillos. El desplazamiento del solapamiento entre los anillos vendrá dado por la proyección de  $\vec{r}$ ,  $r_{xy}$ , sobre el plano del primer anillo. La condición asumida es:  $0 < r_{xy} < 1.35 \text{ \AA}$ .
- Distancia adecuada. En general se considera que si la distancia es menor de  $3.35 \text{ \AA}$ , la distancia entre los anillos es demasiado pequeña, por lo que existen interacciones repulsivas entre anillos. Por el contrario si es mayor o igual  $4 \text{ \AA}$ , no se produce el excímero, por lo que la condición impuesta será:  $3.35 \text{ \AA} < r_z < 3.9 \text{ \AA}$ .

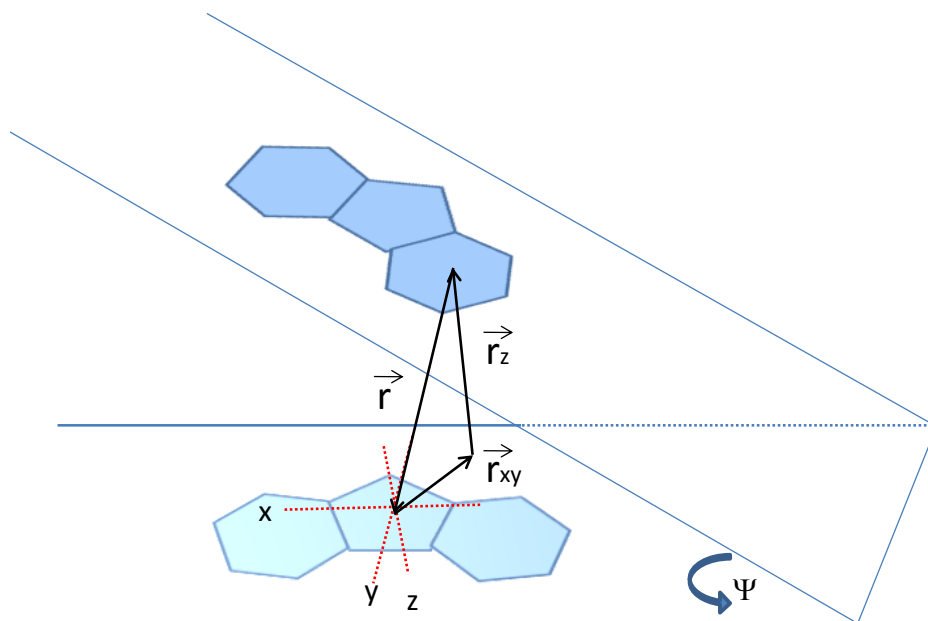


Figura 2.9: Parámetros  $\Psi$ ,  $r_{xy}$  y  $r_z$  necesarios para identificar una conformación posible de excímero.

Los grupos cromóforos carbazol pueden considerarse como dos anillos de benceno unidos entre sí mediante un anillo de pirrol. Los tres anillos se tratan independientemente a la hora de evaluar la cantidad de excímero, por lo que para cada par de grupos carbazol en una conformación determinada de la molécula, se examinarán nueve posibles interacciones. Se estudia cada conformación para analizar si existen interacciones que cumplan con el criterio de formación de excímeros y cada una de ellas que cumpla con ellos contribuirá a la probabilidad total de formación de excímeros.

### 2.3.2. Parámetros relacionados con el proceso de transferencia de energía entre grupos Cz.

La transferencia de energía intramolecular por un mecanismo tipo Förster depende de la estructura y conformaciones que pueda adoptar la cadena entre los grupos cromóforos. Ello es debido a que la eficiencia del proceso depende, al igual que la cantidad de excímero formado, de la distancia y la orientación de los grupos cromóforos, aunque es efectivo a distancias mucho mayores que la formación de excímeros.

Según las ecuaciones 2.40 y 2.46, la velocidad del proceso de transferencia de energía,  $k_{ET}$ , y la eficiencia del mismo,  $\Phi_{ET}$ , son inversamente proporcionales a la distancia de separación entre dador y aceptor. Para cuantificar desde el punto de vista teórico el proceso de transferencia, se han utilizado los siguientes parámetros:

- Probabilidad  $P_R$

Según las expresiones 2.40 y 2.46, que cuantifican el proceso de transferencia de energía, cuando la distancia entre los centros de los cromóforos,  $R$ , es menor que  $R_0$ , siendo  $R_0$  el radio de Förster, la transferencia de energía predomina sobre los demás procesos de desactivación. Por ello, el primer parámetro a calcular es la probabilidad,  $P_R$ , de encontrar el centro de uno de los cromóforos carbazol, considerado dador, dentro de una esfera de radio  $R = R_0$ , haciendo coincidir el centro del grupo carbazol aceptor, con el centro de dicha esfera.

Esta probabilidad se expresa de forma matemática mediante la integral entre 0 y  $R$  de la función de distribución de la distancia entre dador y aceptor,  $w_R$ :

$$P_R = \int_0^R w_R dR \quad (2.63)$$

El cálculo se ha realizado para diversos valores de  $R = R_0$  y para los distintos fragmentos, considerando que todas las conformaciones pesan por igual.

- Producto normalizado  $\kappa^2 P_R$

El proceso de transferencia de energía depende, además de la distancia entre los centros de los cromóforos, de la orientación relativa de los mismos. El factor orientacional para la transferencia,  $\kappa^2$ , es el parámetro que tiene en cuenta la orientación de los momentos de transición en absorción y emisión. Suponiendo que los momentos de la transición correspondiente a la absorción y emisión tienen una orientación fija en el cromóforo (la dirección del eje menor o eje z que pasa por el átomo de N del grupo pirrol), se ha calculado un segundo parámetro  $\kappa^2 P_R$  para distintos valores de  $R = R_0$ . El parámetro  $\kappa^2$  se evalúa para cada conformación resultante del análisis, mediante la expresión 2.41. El producto  $\kappa^2 P_R$ , tiene en cuenta no sólo la distancia, sino también la orientación entre los anillos. El hecho de que este producto esté normalizado, quiere decir que para un determinado fragmento, si  $R_0 > R$  para todas las conformaciones analizadas del mismo, el  $\kappa^2 P_R$  será la unidad.

- Eficiencia de la transferencia de energía intramolecular,  $\Phi_{ET}$

Un tercer parámetro es la eficiencia teórica en la transferencia de energía tipo Förster,  $\Phi_{ET}$ , relacionada con el valor de R mediante una expresión similar a la ecuación 2.46, pero que tiene en cuenta la distribución de distancias y el valor de  $\kappa^2$  entre las posibles interacciones de cromóforos.

$$\Phi_{ET} = \frac{1}{2N} \sum_{i=1}^N \left[ 1 + \frac{\kappa^2 R^6}{(2/3)R_0^6} \right]^{-1} \quad (2.64)$$

En esta expresión, el factor 2 del denominador hace que en el rendimiento del proceso se tengan en cuenta las posibles interacciones entre dos cromóforos.

### 3. PARTE EXPERIMENTAL

---



### 3.1. Materiales

Los monómeros utilizados para la síntesis fueron productos comerciales:

- N-vinilcarbazol (VCz), (Aldrich, grado síntesis)
- 4-*tert*-butilbenzoato de vinilo (VtBBz), (Aldrich, grado síntesis)
- 4-bifenilo de vinilo (VBPh), (Aldrich, grado síntesis)

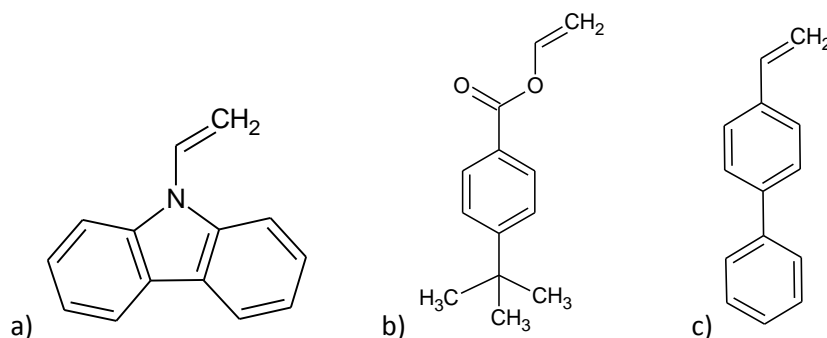


Figura 3.1: Fórmulas estructurales de lo monómeros utilizados. a) N-vinilcarbazol, b) 4-*tert*-butilbenzoato de vinilo y c) 4-bifenilo de vinilo.

Como compuestos modelo para las medidas se utilizaron:

- 9-etilcarbazol, 98% (EtCz), (Aldrich, grado síntesis)
- *tert*-butilbenceno, 99% (*t*BBz), (Aldrich, grado síntesis)
- difenilo, 98% (BPh), (Fluka, grado síntesis)

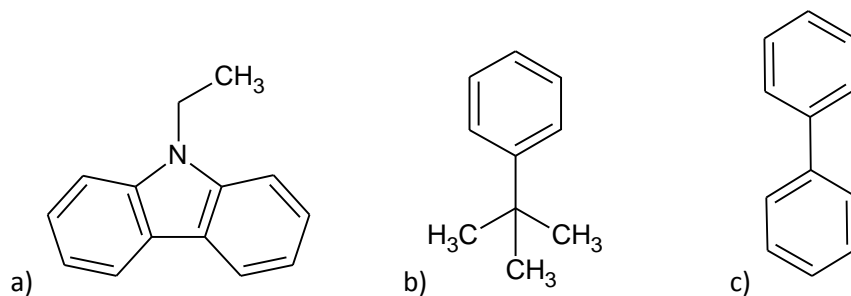


Figura 3.2: Fórmulas estructurales de los compuestos modelo. a) 9-etil carbazol, b) *tert*-butilbenceno y c) difenilo



Los disolventes utilizados en la síntesis y purificación de los copolímeros fueron los siguientes:

- $\alpha,\alpha'$ -azobisisobutironitrilo (AIBN), (Across, 98%)
- tolueno (TOL), (Scharlau, grado síntesis)
- metanol (MeOH), (Scharlau, grado síntesis)
- 1,4 dioxano (DIOX), (Panreac, grado síntesis)
- éter de petróleo A.C.S. reagent (Aldrich, grado síntesis)

Para las medidas de absorbancia UV-Visible, fluorescencia, polarización de la fluorescencia y desactivación bimolecular se utilizaron los siguientes disolventes:

- tetrahidrofurano 99.5% (THF), (Aldrich, grado espectrofotométrico)
- tolueno (TOL), (Scharlau, grado espectrofotométrico)
- metacrilato de metilo (destilado) (MMA), (Across, 99%, estabilizado con 100ppm de metilhidroquinona)
- Tetracloruro de carbono ( $\text{CCl}_4$ ), (Normasolv, 99%)

Para las medidas de cromatografía y difusión de luz (SEC-MALS) se utilizó:

- tetrahidrofurano (THF) (Aldrich, grado GPC)
- tolueno (TOL), (Scharlau, grado HPLC)

### 3.2. Síntesis de copolímeros

Los copolímeros fueron preparados por polimerización radical en atmósfera de nitrógeno a partir de los monómeros comerciales. Se utilizó como iniciador AIBN en una razón molar de 0,5%. Las reacciones se llevaron a cabo en tubos de vidrio con un diámetro interno de 22.5 mm, cerrados con tapones septum. A través cada una de las soluciones se burbujeo  $\text{N}_2$  gas durante ~15 min para eliminar el oxígeno disuelto, para a continuación realizar todas las polimerizaciones en forma simultánea, en atmósfera inerte de  $\text{N}_2$  en un baño de silicona a 75°C.

La razón de alimentación de los monómeros fue variada con el fin de obtener un amplio intervalo de composiciones para cada uno de los copolímeros sintetizados. El tiempo de

reacción se controló para obtener bajas conversiones de monómero a polímero. La Tabla 3.1 presenta las diferentes composiciones de la mezcla comonomérica de alimentación utilizadas en los copolímeros de poli[(N-vinilcarbazol)-co-(4-*tert*-butilbenzoato de vinilo)] y poli[(N-vinilcarbazol)-co-(4-bifenilo de vinilo)], así como la nomenclatura que se ha utilizado para los mismos en el desarrollo de este trabajo. Los diferentes copolímeros se numeraron secuencialmente, de manera que el índice (#) aumenta con el contenido de Cz en la mezcla de alimentación, siendo C0, N0, C11 (y N10) los homopolímeros de 4-*tert*-butilbenzoato de vinilo, 4-bifenilo de vinilo y N-Vinilcarbazol, respectivamente.

Tabla 3. 1: Fracción molar en la mezcla inicial de monómeros.

C#	$f_{VCz}$	$f_{tBBz}$	N#	$f_{VCz}$	$f_{BPh}$
C0 (PVtBBz)	0	1	N0 (PVBPh)	0	1
C1	0.06	0.94	N1	0.10	0.90
C2	0.17	0.83	N2	0.20	0.80
C3	0.33	0.67	N3	0.39	0.61
C4	0.52	0.48	N4	0.60	0.40
C5	0.72	0.28	N5	0.79	0.21
C6	0.81	0.19	N6	0.90	0.10
C7	0.87	0.13	N7	0.93	0.07
C8	0.91	0.09	N8	0.95	0.05
C9	0.96	0.04	N9	0.98	0.02
C10	0.98	0.02	N10(PVCz)	1	0
C11(PVCz)	1	0			

La síntesis de los copolímeros C0-C9 fue realizada en masa a partir de los monómeros VCz y tBBz (Figura 3.1). El tiempo de reacción fue de 7 horas aproximadamente. Los copolímeros C10 y C11 fueron sintetizados por copolimerización en disolución, utilizando tolueno como disolvente y el tiempo de reacción fue de aproximadamente 11 horas.

La síntesis de los copolímeros N0-N10 se realizó utilizando tolueno como disolvente a partir de los monómeros VCz y VBPh (Figura 3.1). El tiempo de reacción fue de aproximadamente 16 horas.

Los copolímeros obtenidos se purificaron por sucesivas disoluciones y precipitaciones en pares solvente/no solvente adecuados (TOL y MeOH en el caso de C#, y DIOX y éter de

petróleo en el caso de N#), y secados a vacío a una temperatura de 50°C durante 5 días. Las medidas de  $^1\text{H}$ NMR, UV-Vis, DSC y GPC confirmaron que tras las purificaciones todo el monómero sin reaccionar había sido eliminado.

Se prepararon muestras sólidas, en una matriz de PMMA, de los homopolímeros y copolímeros a partir de disoluciones diluídas de estos en MMA. Para ello, se introdujeron aproximadamente 3 mL de esas disoluciones, con una densidad óptica  $\approx 0.2$  a 294 nm, en tubos de vidrio de 22.5 mm de diámetro interno que sirvieron de molde. Antes de realizar la polimerización el  $\text{O}_2$  fue eliminado por inmersión en un baño de ultrasonidos durante 15 min y posterior burbujeo de  $\text{N}_2$  gas durante otros 12 min. La polimerización se llevó a cabo en 2 etapas: primero se realizó un incremento lento de la temperatura hasta los 75°C, para posteriormente aumentarla hasta 90°C. A esta última temperatura se mantuvieron las muestras durante 12 hrs. Las muestras vitrificadas resultaron transparentes y fueron extraídas rompiendo el tubo.

### 3.3. Instrumentación y Métodos

#### 3.3.1. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC, differential scanning calorimetry)

Se analizó el comportamiento térmico de los copolímeros utilizando un equipo marca Perkin Elmer modelo DSC 6. Los termogramas se obtuvieron en 2 etapas. Una primera etapa de calentamiento rápido de 30°C a 250°C a 40°/min para homogeneizar la muestra. La siguiente etapa fue desde 30° a 300°C a una velocidad de calentamiento de 20°/min.

La transición del estado vítreo al estado amorfo elástico para distintos polímeros tiene lugar a diferente temperatura. En el caso de los copolímeros, la temperatura de transición vítrea,  $T_g$ , dependerá de la distribución de los comonómeros A y B en la cadena macromolecular. A cada monómero, por tratarse de estructuras químicas diferentes, le correspondería un valor distinto de temperatura de transición vítrea,  $T_g(\text{A})$  y  $T_g(\text{B})$ . Dependiendo de la distribución, el correspondiente copolímero presentará una única transición vítrea, normalmente intermedia entre las de los homopolímeros correspondientes. Esta temperatura podrá estar más cerca de  $T_g(\text{A})$  o  $T_g(\text{B})$ , dependiendo de la composición del copolímero. Sólo en el caso que el copolímero esté constituido por bloques de A y B, podrán observarse ambas transiciones vítreas ( $T_g(\text{A})$  y  $T_g(\text{B})$ ), ya que cada bloque tiene su  $T_g$  correspondiente.

Las curvas obtenidas por DSC son una consecuencia directa de un cambio en la capacidad calorífica del polímero en la temperatura de transición vítrea. Debido a que este cambio de capacidad calorífica no ocurre repentinamente, sino que tiene lugar a lo largo de un intervalo de temperaturas, generalmente se considera como  $T_g$  a la temperatura del punto medio de la región inclinada. De esta manera, las temperaturas de transición vítrea fueron estimadas del punto de inflexión de las curvas resultantes.

Dada la importancia de la temperatura de transición vítrea como una de las principales características intrínsecas de los materiales poliméricos, se han desarrollado diversas ecuaciones que relacionan la  $T_g$  con la composición del copolímero. La primera de estas ecuaciones, que todavía se utiliza hoy en día, es la llamada ecuación de Flory-Fox<sup>[106]</sup>:

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_1}{T_{g,1}} + \frac{w_2}{T_{g,2}} \quad (3.1)$$

donde  $T_g$  es la temperatura de transición de copolímero o la mezcla de polímeros, y  $T_{g,1}$  y  $T_{g,2}$  las de los homopolímeros o los componentes puros, dependiendo de si hablamos de una copolimerización o una mezcla de polímeros. En la ecuación  $w$  es la fracción en peso de los componentes. Esta primera aproximación es simétrica respecto a los componentes y únicamente necesita las propiedades de los componentes puros para predecir la  $T_g$ .

A lo largo de los años se han propuesto diversas ecuaciones para mejorar la ecuación de Fox. Una ecuación muy utilizada es la de Gordon-Taylor<sup>[107]</sup>:

$$T_g = \frac{w_1 T_{g,1} + k_{GT} w_2 T_{g,2}}{w_1 + k_{GT} w_2} \quad (3.2)$$

donde el subíndice 1 indica los valores del componente con menor  $T_g$ . El parámetro  $k_{GT}$  debe ser evaluado a partir de datos experimentales y representa la contribución desigual de los dos componentes.

Ya que ni la ecuación de Flory-Fox ni la de Gordon-Taylor tienen en consideración la distribución de secuencia de los monómeros y el efecto de su compatibilidad en las interacciones estéricas y energéticas, se han propuesto varios modelos que incluyan estas

consideraciones<sup>[108-110]</sup>, entre ellos el de Johnston, basado en el concepto de volumen libre<sup>[110]</sup> y que diferencia entre las temperaturas de transición vítrea de las diadas  $M_1M_1$ ,  $M_2M_2$ ,  $M_1M_2$  y  $M_2M_1$ :

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_1 p_{11}}{T_{g,11}} + \frac{w_2 p_{22}}{T_{g,22}} + \frac{w_1 p_{12} + w_2 p_{21}}{T_{g,12}} \quad (3.3)$$

donde  $p_{11}$ ,  $p_{12}$ ,  $p_{21}$  y  $p_{22}$  son las probabilidades de las diferentes uniones entre los monómeros que pueden ser calculadas considerando el modelo de Mayo-Lewis<sup>[111]</sup>;  $T_{g,11}$ ,  $T_{g,22}$  son los valores de  $T_g$  para los homopolímeros, mientras que  $T_{g,12}$  corresponde a la  $T_g$  del copolímero perfectamente alternante.

### 3.3.2. Cromatografía de Exclusión por Tamaños

Las medidas de SEC se realizaron utilizando un equipo que consta de una bomba Waters modelo 515 HPLC, un inyector manual Agilent serie 1100 y dos detectores de Wyatt Technology Corp, uno de índice de refracción (Optilab rEX, RI) y uno de difusión de luz (Dawn DSP-F multiangle light scattering, MALS). Un esquema del equipo se encuentra detallado en la Figura 3.3.

Los eluyentes utilizados en las medidas, THF y tolueno, fueron filtrados previamente mediante filtros de teflón (PTFE, 0.2  $\mu\text{m}$ , Millipore) y posteriormente desgasificados. Las columnas cromatográficas utilizadas fueron dos columnas PLgel 10 $\mu\text{m}$  Mixed-B (Polymers Laboratories). Para todas las eluciones la temperatura se mantuvo constante a 25°C, y el flujo utilizado fue de 1 mL/m. Con el fin de asegurar la reproducibilidad de los resultados se hicieron varias inyecciones de cada muestra.

Previamente a las medidas fue necesario calibrar el fotómetro MALS, para ello se utilizó tolueno de grado espectrométrico (Scharlau). La normalización de los detectores en los diferentes eluyentes se realizó con estándares monodispersos de poliestireno (PS) de bajo peso molecular ( $2,2 \times 10^5$  g/mol).

Los valores del incremento en el índice de refracción ( $dn/dc$ ), de los homopolímeros y varios de los copolímeros se midieron utilizando el detector de RI. El  $dn/dc$ , es una magnitud necesaria, tanto para conocer la concentración en el detector RI como la intensidad de luz difundida en el detector MALS. En el caso de copolímeros, el valor de  $dn/dc$  depende de la

composición, ya que cada uno de los monómeros se comporta como un centro difusor de diferente polarizabilidad y por tanto con diferente  $dn/dc$ . Para la mayoría de copolímeros esta dependencia es lineal con la fracción de peso,  $w$ , de acuerdo a la expresión<sup>[43, 45]</sup>:

$$\left(\frac{dn}{dc}\right) = \left(\frac{dn}{dc}\right)_1 w_1 + \left(\frac{dn}{dc}\right)_2 (1 - w_1) \quad (3.4)$$

donde  $(dn/dc)_1$  y  $(dn/dc)_2$  corresponden a los incrementos de índice de refracción de los homopolímeros en un determinado disolvente, a una temperatura dada y para una longitud de onda incidente determinada.

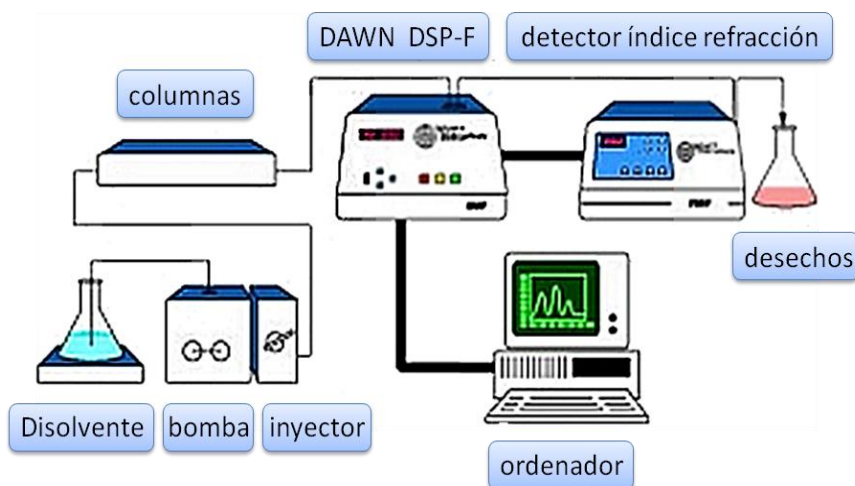


Figura 3.3: Esquema del equipo de HPLC.

### 3.3.3. Caracterización Espectroscópica

#### 3.3.3.1. Medidas de U.V.-visible

Las medidas de absorbancia fueron realizadas en un espectrofotómetro UV-Visible Perkin Elmer Lambda 35. Todas las medidas se llevaron a cabo a la temperatura de 25°C utilizando un termocirculador de marca B. Braun y siempre previamente a las de fluorescencia, para asegurar que todas muestras presentasen una absorbancia en el intervalo de 0.1–0.2 a la longitud de onda de excitación de 294 nm (longitud de onda a la que absorbe el grupo carbazol). Los espectros se recogieron en el intervalo de longitudes de onda comprendido entre 200 nm y 400 nm, utilizando una anchura de ventana de 1 nm y una velocidad de barrido de 240 nm/min.

### 3.3.3.2. Medidas de fluorescencia

Para la realización de las medidas de fluorescencia en estado estacionario se utilizó un espectrofluorímetro SLM 8100 AMINCO. El equipo consta de una lámpara de arco de Xenón de 450 W como fuente emisora, un monocromador doble en la excitación y uno simple en la emisión, y un fotomultiplicador refrigerado mediante un sistema Peltier para incrementar la relación entre la señal y el ruido. Los polarizadores se situaron para todas las medidas (excepto anisotropía) en condiciones de ángulo mágico (verticalmente polarizada en excitación y orientada  $54.7^\circ$  con la vertical en la emisión). El paso de banda tanto de excitación como de emisión fue, para todas las medidas, de 8 nm.

Para las medidas de las muestras en disolución a la temperatura de  $25^\circ\text{C}$ , se utilizaron cubetas de cuarzo de 1 cm de paso óptico y 3 mL de capacidad, con geometría de ángulo recto, situadas en un portacubetas termostatzado mediante un baño marca Huber modelo Ministat. Las medidas de los compuestos en estado sólido se realizaron a temperatura ambiente, utilizando una matriz de PMMA con un ángulo de  $60^\circ$  entre el haz de excitación y la superficie de la muestra. Para la realización de estas medidas se sintetizaron pastillas de PMMA que contenían en su interior las muestras objeto de estudio<sup>[112]</sup>.

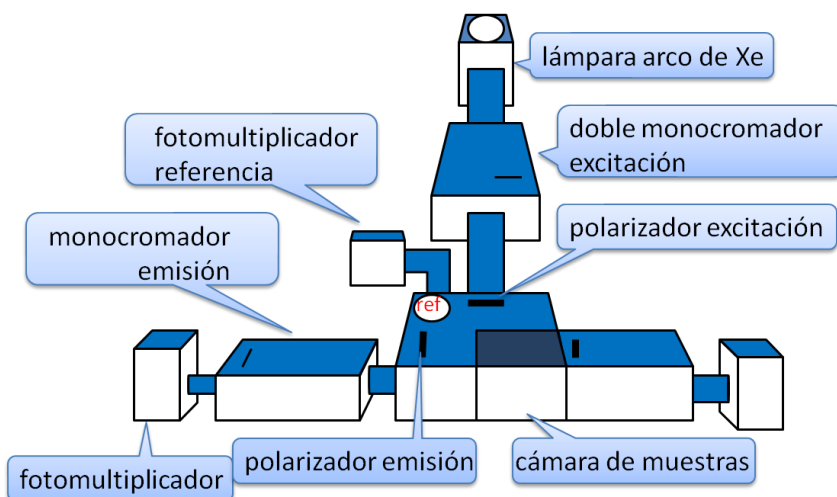


Figura 3.4: Representación esquemática del espectrofluorímetro SLM 8100 AMINCO.

### 3.3.3.3. Tiempos de vida de fluorescencia

Las medidas de tiempo de vida de fluorescencia se llevaron a cabo en un espectrómetro de conteo de fotones individuales correlacionados temporalmente (TCSPC)

FL900 Edinburgh. El aparato utiliza de fuente una lámpara rellena con gas hidrógeno (o nitrógeno) que genera pulsos de  $\sim 1$  ns con una salida espectral en el intervalo de 200-850 nm y que puede operar a 40 KHz. No obstante, para los grupos Cz se utilizó como fuente de excitación un nanoLED pulsado en el subnanosegundo de la marca IBH, capaz de emitir luz monocromática a 294 nm. El aparato dispone de doble monocromador en los pasos de excitación y emisión, que fueron utilizados con un ancho de banda de 18 nm. El sistema de detección consiste en un fotomultiplicador Hamamatsu R955 sensible al rojo, inmerso en un sistema termocirculador Peltier. Las medidas se realizaron en disolución, siempre en ausencia de polarizadores y utilizando cubetas de cuarzo de 1 cm de paso óptico y 3 mL de capacidad, con geometría de ángulo recto. El portacubetas fue termostatzado mediante un sistema recirculador RMT-Lauda. La recolección de datos se hizo utilizando 1024 canales y una ventana temporal de 200 ns, con un total de 10000 cuentas en el máximo del perfil de intensidad. La respuesta del equipo (perfil de la excitación) se obtuvo regularmente mediante la señal de difusión de una solución de Ludox colocada en el portacubetas en la misma cubeta de 1 cm de paso óptico.

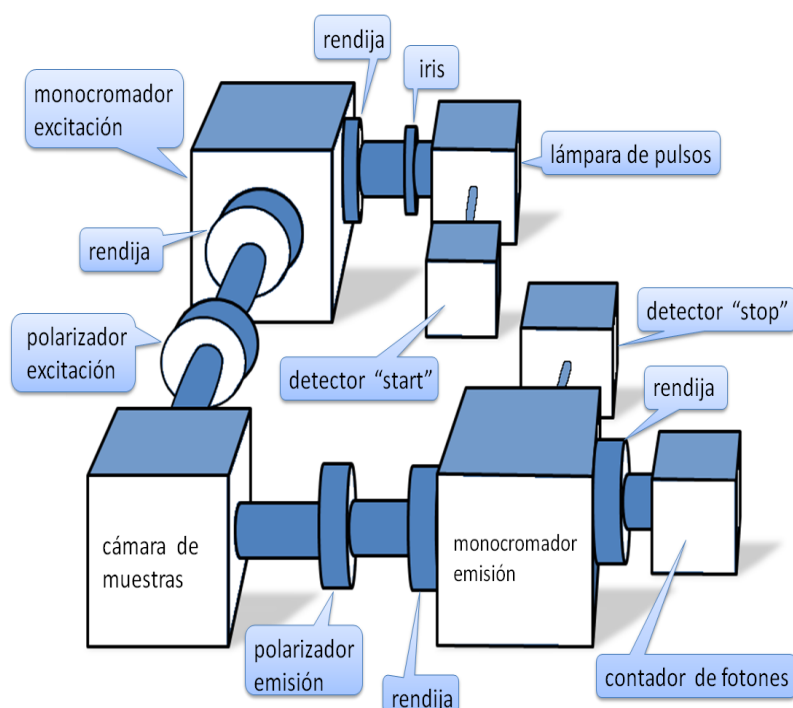


Figura 3.5. Dibujo esquemático del espectrómetro TCSPC

El sistema mide el intervalo de tiempo que se produce entre el pulso de luz y su llegada al ánodo del fotomultiplicador, mediante un convertidor de amplitud en tiempo (TAC). El pulso de la lámpara inicia el TAC, el cual genera un voltaje que se incrementa linealmente con el tiempo. Cuando un fotón procedente de la muestra es detectado en el fotomultiplicador, el



pulso del ánodo detiene el TAC. Éste, en ese instante, envía un pulso proporcional al tiempo entre ambos eventos a un contador analógico digital (DAC), siendo almacenado como una cuenta en un analizador multicanal, en el canal correspondiente a ese tiempo. Este proceso se repite hasta que un elevado número de fotones ha sido detectado (10000 fotones generalmente, en el canal correspondiente al máximo de intensidad del perfil). El resultado es una representación del número de fotones detectados frente al número de canales o tiempos, que es proporcional a la intensidad de fluorescencia a ese tiempo.

El análisis de los resultados se realiza utilizando la teoría de las funciones pulsadas mediante un procedimiento de deconvolución<sup>[113]</sup>, con el fin de obtener una función matemática que describa las curvas experimentales. Si  $L(t)$  es el perfil temporal de la lámpara y  $R(t)$  el decaimiento de fluorescencia observado, debemos obtener la función  $F(t)$  a partir de los datos anteriores, conociendo  $R(t)$  que se obtiene mediante la convolución de  $L(t)$  y  $F(t)$ .

$$R(t) = \int_0^t L(t') \times F(t - t') dt' \quad (3.5)$$

siendo  $t'$  el instante de la excitación. El pulso de la lámpara se puede considerar formado por un elevado número de pulsos infinitesimales de tiempo  $t_i$  y anchura  $\Delta t$  siendo ésta mucho menor que el tiempo de decaimiento de la muestra. Cada pulso individual inducirá un pulso de respuesta en la muestra:

$$R_i(t) = L(t_i) \Delta t F(t - t_i) \quad t > t_i \quad (3.6)$$

siendo  $t_i$  el tiempo de la excitación. La medida de decaimiento será la suma de todos estos pulsos individuales:

$$R(t) = \sum_{t=0}^{t=t_i} L(t_i) F(t - t_i) \Delta t \quad (3.7)$$

Para deconvolucionar esta curva experimental se asume previamente una ley matemática que describa el decaimiento de la intensidad de fluorescencia en función del tiempo, el cual puede ser descrito a través de una función multiexponencial tal como:

$$F(t) = \sum_i A_i e^{-\frac{t}{\tau_i}} \quad (3.8)$$

siendo  $A_i$  el factor preexponencial que representa la contribución del componente de tiempo de vida  $\tau_i$  a la curva experimental.

Varios son los métodos propuestos. Entre ellos, se ha utilizado el método de mínimos cuadrados para estimar el valor de la función  $F(t)$  a partir de la medida de la curva de decaimiento  $R(t)$  y del pulso de la lámpara  $L(t)$ . En este método, la integral de convolución se calcula a partir de valores estimados de  $A_i$  y  $\tau_i$ . Conociendo el pulso de la lámpara y el valor calculado de esta manera, se compara con el valor experimental variándose los valores de  $A_i$  y  $\tau_i$  hasta obtener el mejor ajuste. La precisión del ajuste se obtiene mediante el parámetro  $\chi^2$ . El valor de  $\chi^2$  es la sumatoria de los cuadrados de las desviaciones entre los puntos experimentales y los puntos calculados en la función a ajustar, definiéndose como:

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^n \frac{1}{R(t_i)} [R(t_i) - R_c(t_i)]^2 \quad (3.9)$$

Un buen ajuste se obtiene cuando el valor de  $\chi^2$  es inferior a  $1.3^{[114]}$ .

### 3.3.4. Dinámica Molecular

Las simulaciones de dinámica molecular de los polímeros se realizaron sobre fragmentos homopolímeros iso- y sindiotácticos de 48 de unidades de Cz,  $\text{CH}_3\text{-(ACH}_2\text{)}_{48}\text{-H}$ , así como sobre copolímeros del tipo  $\text{CH}_3\text{-(ACH}_2\text{)}_6\text{-(BCH}_2\text{)}_n\text{-(ACH}_2\text{)}_6\text{-H}$ , donde  $A = \text{-CHCz-}$ ,  $B = \text{-CHtBBz-}$  para los copolímeros de poli [(N-vinil carbazol)-co-(4-tert-butilbenzoato de vinilo)] y  $B = \text{-CHBPh-}$  para los copolímeros de poli [(N-vinil carbazol)-co-(4-bifenilo de vinilo)], con  $n = 1\text{--}5$ .

De los fragmentos de homopolímero se consideran las interacciones entre las 6 unidades centrales. Se estudiaron las interacciones entre unidades adyacentes (1-2), separadas por 1 unidad de Cz (1-3), por 2 unidades de Cz (1-4), por 3 unidades (1-5) y por 4 unidades (1-6) (Figura 3.6). En los fragmentos de copolímeros se estudiaron las interacciones entre unidades de Cz adyacentes a las unidades de comonomero (tBBz o BPh) usadas como separadores (Figura 3.7).

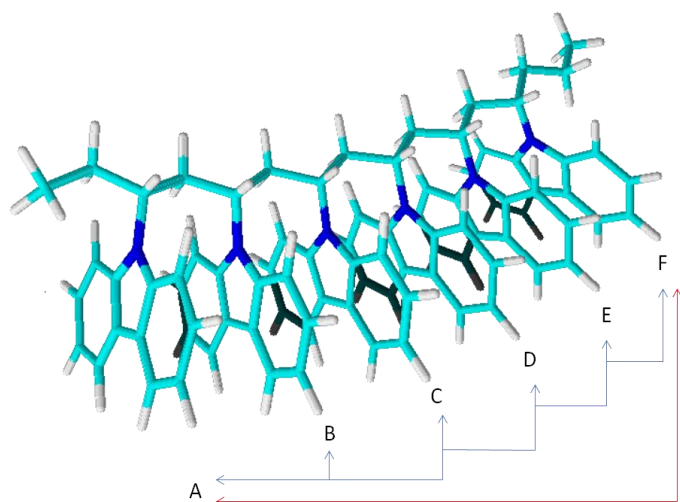


Figura 3.6: Estructura todo *trans* de la conformación de partida de las dinámicas moleculares correspondiente al fragmento de homopolímero. Se muestran las interacciones entre unidades adyacentes (1-2) y separadas por 4 unidades (1-6).

Las simulaciones se realizaron sobre moléculas en el vacío, usando el programa Sybyl 8.0<sup>[99]</sup> utilizando el Campo de Fuerzas de Tripos<sup>[105]</sup>. Este campo de fuerzas contiene parámetros que han sido designados para el estado electrónico fundamental. El utilizar este campo de fuerzas con sus parámetros en estado fundamental, implica suponer que aquellas conformaciones que son estables en estado fundamental lo son igualmente en estado excitado. Por ejemplo, en lo que respecta a la cantidad de excímeros, aquellas conformaciones que formen excímero intramolecular lo harán porque en el estado electrónico fundamental dispongan de una geometría adecuada, lo que se denomina excímeros preformados.

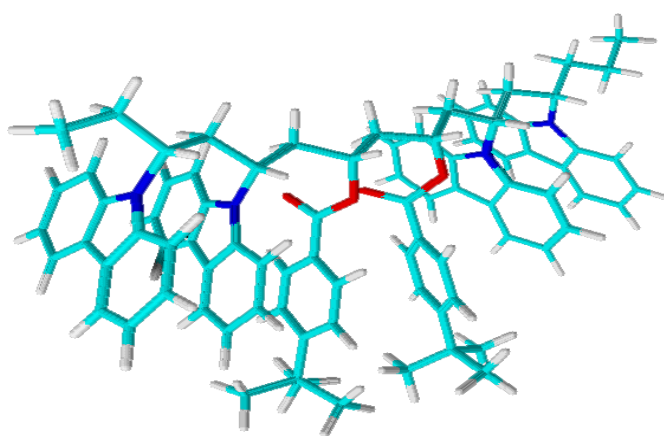


Figura 3.7: Conformación *trans* inicial para los fragmentos simulados por MD correspondiente a los fragmentos de copolímeros

$\text{CH}_3-(\text{ACH}_2)_6-(\text{BCH}_2)_n-(\text{ACH}_2)_6-\text{H}$ ,  
donde A = -CHCz-, B = -CHtBBz- y  $n=2$ .

La energía potencial de cada molécula o fragmento se consideró como la suma de seis contribuciones: tensión de enlace, flexión de enlace, energía de torsión o de rotación de enlace, energía de Van der Waals, electrostática y energía de tensión debida a la separación de los

átomos del plano en sistemas aromáticos. Las cargas se obtuvieron por MOPAC (AM1)<sup>[115]</sup>, incluido en el paquete de Sybyl. En los fragmentos se definieron centros de masa en los tres anillos de cada grupo Cz involucrado, así como planos en cada uno de ellos.

Las simulaciones tuvieron una duración de 10.1 ns y se realizaron a 500 K, una temperatura lo suficientemente alta como barrer extensamente el espacio conformacional en el tiempo que dura la trayectoria. Las trayectorias se iniciaron en conformaciones todo *trans* que fueron minimizadas utilizando inicialmente el denominado algoritmo “Simplex” y utilizando como método de terminación el método de gradiente conjugado (0.5 kcal/mol Å)<sup>[116, 117]</sup>. Los primeros 100 ps de las trayectorias se utilizaron como un período de relajación para equilibrar el sistema y no se tuvieron en cuenta los análisis posteriores. Transcurridos este tiempo se comenzó a guardar las conformaciones a intervalos de 1 ps, lo que supuso disponer de un total de N=10000 conformaciones para cada trayectoria.

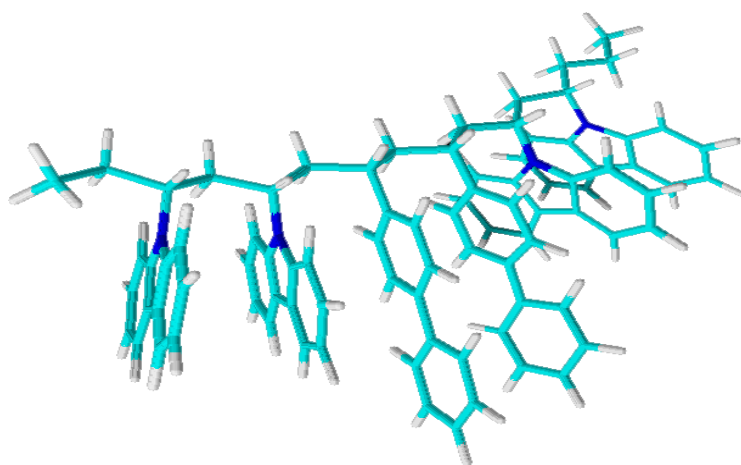


Figura 3.8: Conformación todo *trans* inicial para los fragmentos simulados por DM correspondiente a los copolímeros  $\text{CH}_3\text{-(ACH}_2)_6\text{-(BCH}_2)_n\text{-(ACH}_2)_6\text{-H}$ , donde A = -CHCz-, B = -CHBPh- y n=2.



## 4. RESULTADOS

---



## 4.1. Poli [(N-vinilcarbazol)-co-(4-*tert*-butilbenzoato de vinilo)]

### 4.1.1. Composición copolimérica

La determinación de la composición de los diferentes copolímeros se llevó a cabo por medio de análisis elemental, siguiendo el contenido de nitrógeno y oxígeno de las diferentes composiciones de los copolímeros resultantes. Los porcentajes en peso obtenidos por análisis elemental para los diferentes copolímeros se presentan en la Tabla 4.1.

ID	% C	% H	% N	% O
C1	77.19	7.96	0.69	14.15
C2	78.88	7.32	1.89	11.89
C3	81.97	6.80	3.95	7.26
C4	82.65	6.53	4.72	6.05
C5	84.65	6.23	6.07	2.99
C6	85.38	6.09	6.48	2.00
C7	85.64	6.09	6.75	1.46
C8	85.97	6.09	6.93	0.97
C9	86.11	5.95	7.18	0.70
C10	86.19	5.99	7.04	0.74

Tabla 4.1: Contenidos (%) de C, H, N y O obtenidos por análisis elemental en las muestras de copolímeros sintetizados

A partir del análisis elemental es posible determinar la composición copolimérica (F) (Tabla 4.3), que junto con la composición de alimentación (f) permiten, mediante diferentes análisis conocer las razones de reactividad monomérica (RRM). Las razones de reactividad de VCz ( $r_1$ ) y VtBBz ( $r_2$ ) se obtuvieron mediante los métodos de Fineman-Ross<sup>[118]</sup>, Kelen-Tüdös<sup>[119]</sup> y por ajuste no lineal de la ecuación de copolimerización (Tabla 4.2).

Tabla 4.2: Razones de reactividad de VCz ( $r_1$ ) y VtBBz ( $r_2$ ) obtenidas por los métodos de Fineman-Ross, Kelen-Tüdös y por ajuste no lineal de la ecuación de copolimerización.

Método	N-Vinilcarbazol	4- <i>tert</i> -butilbenzoato de vinilo
Fineman-Ross	$r_1 = 1.65 \pm 0.08$	$r_2 = 0.89 \pm 0.41$
Kelen-Tüdös	$r_1 = 1.05 \pm 0.16$	$r_2 = 0.57 \pm 0.11$
Ecuación de copolimerización	$r_1 = 1.55 \pm 0.18$	$r_2 = 0.54 \pm 0.07$



Los valores de las razones de reactividad muestran una tendencia a una distribución al azar con  $r_1 r_2 = 0.84 \pm 0.21$ .

La Figura 4.1 muestra un diagrama de composición para la copolimerización de N-vinil carbazol y 4-*tert*-butilbenzoato de vinilo. La gráfica representa la fracción molar de los monómeros en el copolímeros frente a la composición monomérica en la alimentación. La misma figura muestra las curvas obtenidas por el ajuste no lineal de los datos experimentales a la ecuación de copolimerización.

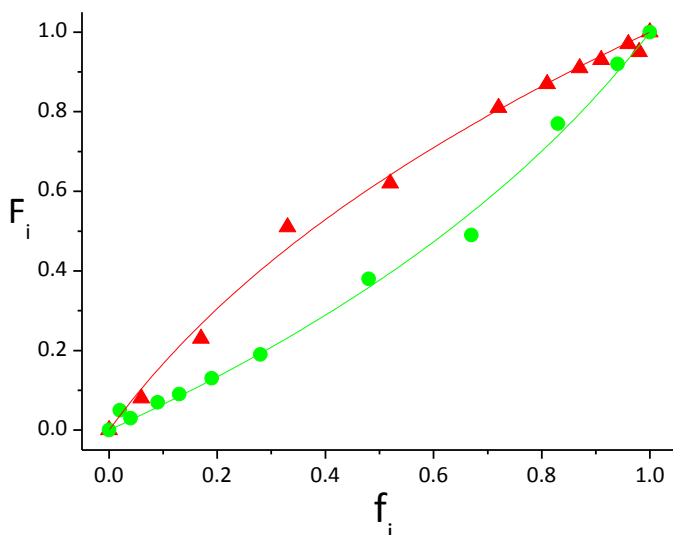


Figura 4.1: Variación de la composición copolimérica (F) con la composición de alimentación (f) para el copolímero poli [(N-vinilcarbazol)-co-(4-*tert*-butilbenzoato de vinilo)]. [VCz (▲) and VtBBz (●)].

A partir de los valores de reactividad es posible estimar el promedio en número de longitud de secuencias ( $\langle n_i \rangle$ ) de cada uno de los monómeros en las cadenas de cada copolímero. Este promedio depende de las razones de reactividad y de las fracciones molares de los monómeros en la mezcla inicial. Los valores de la longitud secuencia media para dos monómeros vienen dados por<sup>[120]</sup>:

$$\langle n_1 \rangle = \frac{F_1}{F_2} \left( \frac{r_2 f_2 + f_1}{f_1} \right) \quad (3.10)$$

$$\langle n_2 \rangle = \frac{F_2}{F_1} \left( \frac{r_1 f_1 + f_2}{f_2} \right) \quad (3.11)$$

En la Tabla 4.3 se resumen los valores de longitud de secuencia media de ambos monómeros obtenidos a partir de las ecuaciones 4.1 y 4.2 y utilizando las razones obtenidos por el ajuste no lineal de la ecuación de copolimerización, ya que es el más preciso desde el punto de vista estadístico.

Tabla 4.3: Fracción molar en la mezcla inicial ( $f$ ), en el copolímero ( $F$ ) y longitud de secuencia media ( $\langle n_x \rangle$ ). (1= VCz, 2= VtBBz)

C#	$f_1$	$F_1$	$f_2$	$F_2$	$\langle n_1 \rangle$	$\langle n_2 \rangle$
C0 (PVtBBz)	0	0	1	1	0	$\infty$
C1	0.06	0.08	0.94	0.92	1.1	10.3
C2	0.17	0.23	0.83	0.77	1.3	3.6
C3	0.33	0.51	0.67	0.49	1.8	2.1
C4	0.52	0.62	0.48	0.38	2.7	1.5
C5	0.72	0.81	0.28	0.19	4.9	1.2
C6	0.81	0.87	0.19	0.13	7.8	1.1
C7	0.87	0.91	0.13	0.09	11.8	1.1
C8	0.91	0.93	0.09	0.07	16.3	1.0
C9	0.96	0.97	0.04	0.03	35.3	1.0
C10	0.98	0.95	0.02	0.05	84.6	1.0
C11(PVCz)	1	1	0	0	$\infty$	0

#### 4.1.2. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

En la Figura 4.2 se pueden observar los termogramas obtenidos para los copolímeros. Los valores de  $T_g$  obtenidos, junto con la fracción en masa se presentan en la Tabla 4.4.

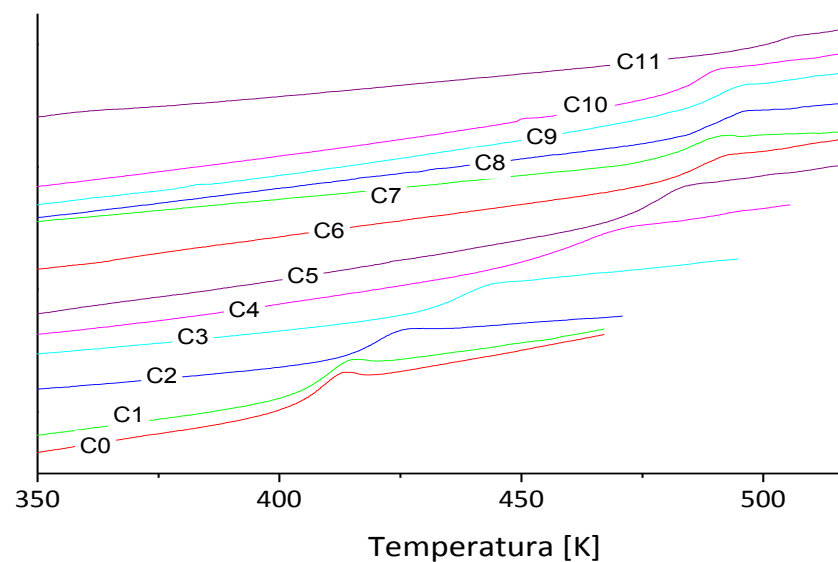


Figura 4.2: Termogramas obtenidos por DSC de los copolímeros poli[(N-vinil-carbazol)-co-(4-*tert*-butil-benzoato de vinilo)].

C#	$T_g$ [K]	$w_{VtBBz}$
C0	407.2	1
C1	408.6	0.95
C2	419.0	0.84
C3	436.6	0.68
C4	458.8	0.49
C5	476.8	0.29
C6	486.4	0.20
C7	489.0	0.13
C8	490.4	0.10
C9	489.2	0.05
C10	485.8	0.02
C11	499.8	0

Tabla 4.4: Temperaturas de transición vítrea de los copolímeros sintetizados. Donde  $w_{VtBBz}$  es la fracción en peso del monómero 4-*tert*-butilbenzoato de vinilo.

El PVCz (C11) tiene una  $T_g$  próxima a 500 K, una de las más altas conocidas para un polímero vinílico.<sup>[18]</sup> La razón de esto es que, debido al gran tamaño de los grupos Cz, los movimientos de la cadena principal y de los grupos laterales están severamente restringidos haciendo que las cadenas sean relativamente rígidas. El PVtBBz (C0) tiene una  $T_g$  casi cien grados menor<sup>[121, 122]</sup>, y los copolímeros presentan  $T_g$  intermedias.

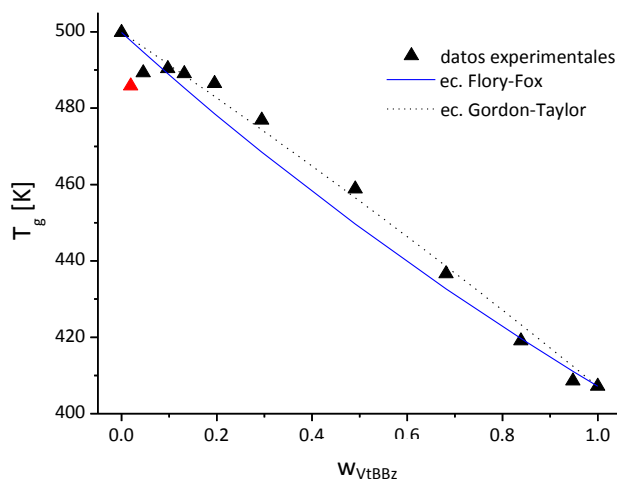


Figura 4.3: Resultados experimentales de  $T_g$  para los copolímeros, junto con los ajustes obtenidos a partir de las ecuaciones de Flory-Fox y Gordon-Taylor.

El ajuste de los resultados obtenidos a las ecuaciones de Flory-Fox ( ec. 3.1) y Gordon-Taylor (ec. 3.2) se representa en la Figura 4.3. La ecuación de Gordon-Taylor ajusta mejor a los datos experimentales que la ecuación de Flory-Fox, aunque hay desviaciones en algunos copolímeros, especialmente aquellos que presentar un mayor contenido de VCz. La Figura 4.4

muestra que la forma linealizada de la ecuación de Johnston (ec. 3.3) ajusta mejor los datos experimentales. A partir de la pendiente se obtiene una  $T_{g,12}$  de 497 K para el copolímero alternado.

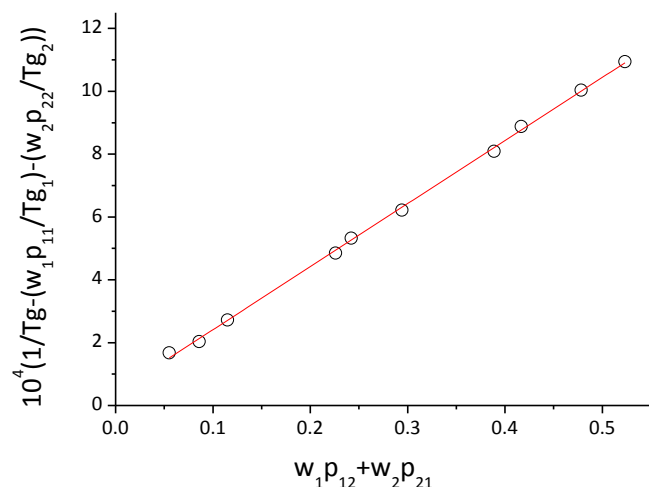


Figura 4.4: Ajuste de los datos experimentales de  $T_g$  a la ecuación de Johnston.

Es posible observar que los polímeros C6 hasta C10, a pesar de tener distinta composición, poseen unas  $T_g$  muy similares, lo que hace que se desvíen cuando aplicamos la ecuación de Gordon-Taylor. Esto es debido a que la longitud de secuencia media para el VtBBz,  $\langle n_2 \rangle$ , en estos polímeros es cercana a 1 (Tabla 4.3), mientras que la longitud de secuencia media para el VCz,  $\langle n_1 \rangle$  varía entre 7 y 89, lo que explicaría que la  $T_g$  de estos copolímeros se encuentre más cercana a la del homopolímero de VCz (C11). Una representación de  $T_g$  vs  $\langle n_1 \rangle$  (Figura 4.5) muestra un incremento monótono hasta aproximadamente C6-C7 ( $\langle n_1 \rangle > 10$ ;  $\langle n_2 \rangle \approx 1$ ), donde se alcanza un plató, lo que indica la dependencia de  $T_g$  con la secuencia en la cadena y explica el mejor ajuste de los datos a la ecuación de Johnston.

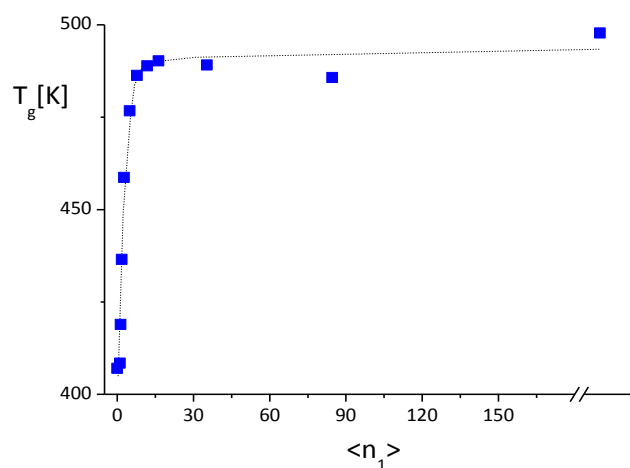


Figura 4.5: Representación de la temperatura de transición vítrea,  $T_g$ , frente la longitud media de secuencia ( $\langle n_1 \rangle$ ) de los copolímeros.

### 4.1.3. Cromatografía de Exclusión por Tamaños (SEC)

#### 4.1.3.1. Cromatogramas

Las Figuras 4.6 y 4.7 muestran los cromatogramas a través de la señal de índice de refracción (RI) y una de las señales de MALS ( $90^\circ$ ) de los polímeros en tolueno y THF respectivamente. La diferente forma de las señales RI y MALS para un mismo polímero puede explicarse teniendo en cuenta que la señal de RI es proporcional a la concentración, mientras que la señal MALS es proporcional al producto del peso molecular por la concentración (ec. 2.15).

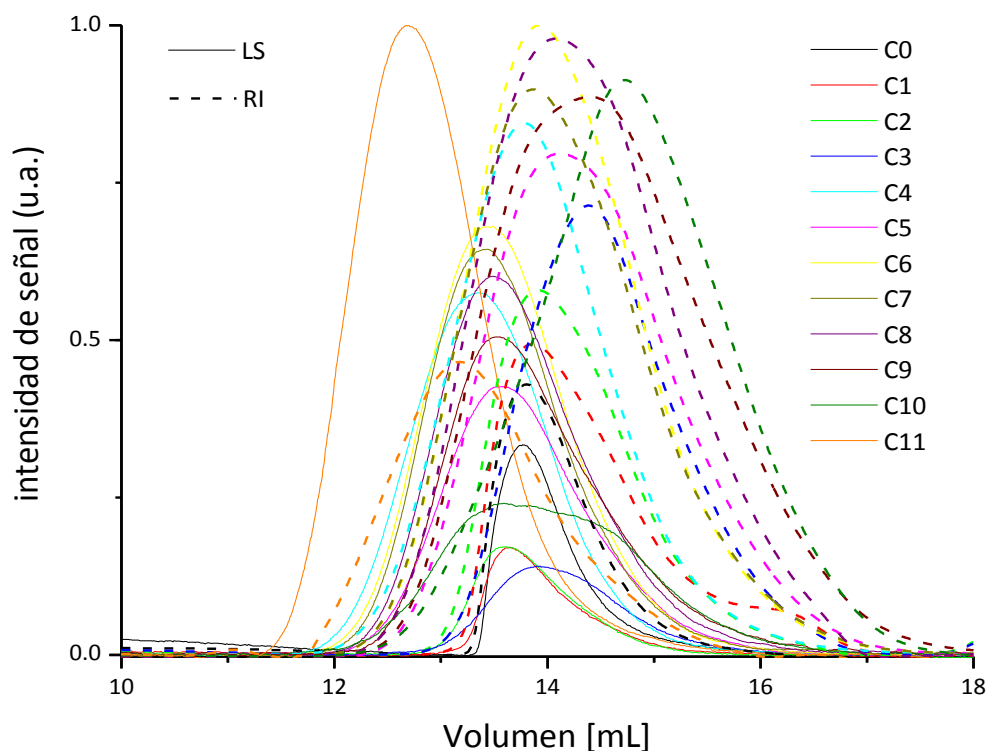


Figura 4.6: Cromatogramas de los copolímeros en tolueno.

En tolueno, las señales de los copolímeros y del PVtBBz aparecen a mayores volúmenes de elución que el homopolímero de N-vinilcarbazol C(11). Los copolímeros con mayor contenido de VCz, C4 a C10 muestran cromatogramas similares entre sí y aparecen a menores volúmenes de elución que el PVtBBz y los copolímeros con mayor contenido de grupos benzoato C1, C2 y C3.

En THF, el comportamiento de los distintos copolímeros, excepto el C1, es similar a los correspondientes obtenidos en tolueno. Sin embargo los homopolímeros presentan algunas diferencias. El PVCz presenta un pequeño hombro a bajos volúmenes de elución ( $\approx 9$  mL) que no aparece en tolueno. Las diferencias son mucho más acusadas en el otro homopolímero (PVtBBz) ya que presenta señales RI y MALS mucho más anchas y que aparecen a volúmenes menores que en tolueno. El máximo del cromatograma RI está desplazado a volúmenes de elución mucho mayores ( $\approx 14$  mL) respecto al máximo del cromatograma MALS ( $\approx 11$  mL) y además la forma del cromatograma es muy diferente. La forma de los cromatogramas indica que hay una pequeña concentración de moléculas de alto peso molecular, que aparecen a volúmenes de elución bajos y dan una señal de baja intensidad en RI pero de gran intensidad en MALS.

Para sondear la naturaleza de las especies de alto peso molecular, agregados o moléculas aisladas, que propician la diferencia entre los cromatogramas en THF y tolueno, se procedió a la preparación de las muestras de diferentes modos (diferentes tiempos y temperaturas de disolución, utilización de medios mecánicos o ultrasonido). En todos los casos los resultados fueron reproducibles.

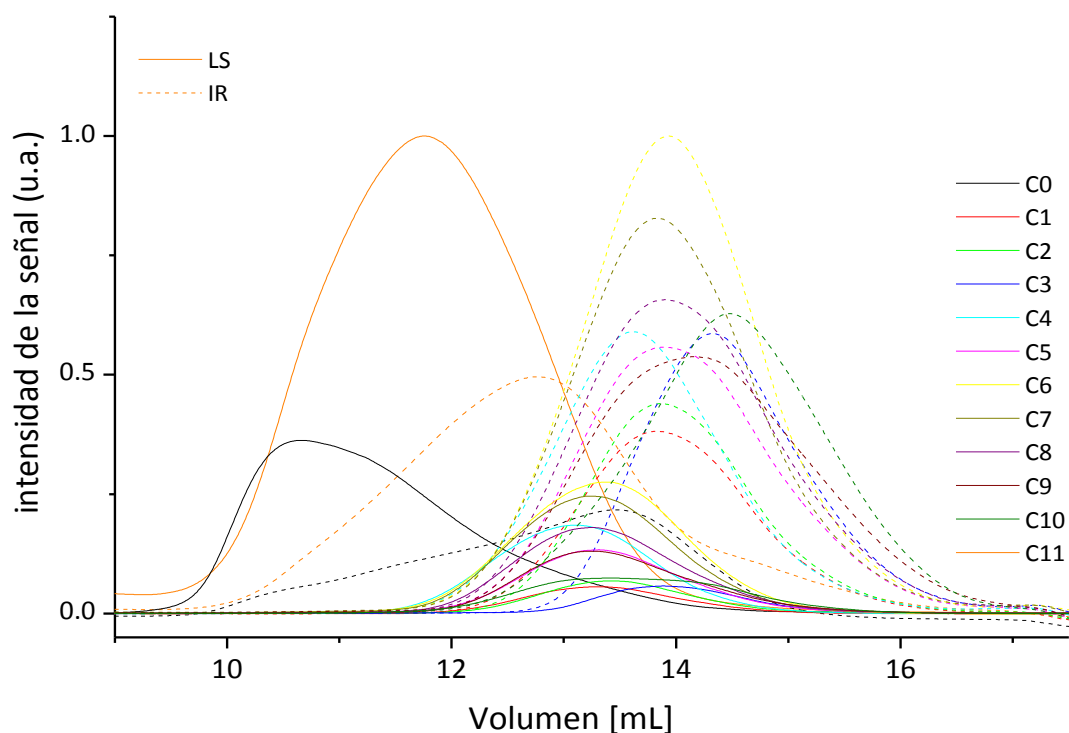


Figura 4.7: Cromatogramas de los copolímeros en THF.

#### 4.1.3.2. Pesos moleculares y distribuciones de peso molecular

Para determinar el peso molecular es necesario, de acuerdo a las ecuaciones 2.7 y 2.11, conocer el  $dn/dc$  de los polímeros. Se determinó de forma experimental el valor de  $dn/dc$  para los homopolímeros y se calculó el  $dn/dc$  para los copolímeros utilizando la ecuación 3.4. Para comprobar que se cumple la dependencia lineal con la fracción en peso (ec. 3.4) se determinó experimentalmente el  $dn/dc$  de los copolímeros C5 y C7 en TOL, obteniéndose los valores de 0.122 y 0.187 mL/g respectivamente, los cuales son muy cercanos a aquellos obtenidos por la ecuación 3.4. Los valores de  $dn/dc$  utilizados se pueden ver en la Tabla 4.5.

Tabla 4.5: Fracción en peso de  $tBBz$  ( $w_{tBBz}$ ),  $dn/dc$ , pesos moleculares promedio ( $M_w$ ), polidispersidades ( $M_w/M_n$ ) y parámetro  $q$  (en THF para C0 y en TOL para el resto de los polímeros).

C#	$w_{tBBz}$	TOL			THF			$q$
		$dn/dc$ [mL/g]	$10^{-5} M_w$	$M_w/M_n$	$dn/dc$ [mL/g]	$10^{-5} M_w$	$M_w/M_n$	
C0	1	0.041	5.28	1.00	0.100	10.7	3.91	0.49
C1	0.95	0.046	1.59	1.65	0.108	0.99	2.32	-
C2	0.84	0.058	1.18	1.67	0.124	0.96	1.96	-
C3	0.68	0.075	0.73	1.59	0.148	0.52	1.64	-
C4	0.49	0.096	1.99	1.67	0.178	1.38	1.93	0.44
C5	0.29	0.118	1.09	1.80	0.208	0.74	1.98	0.39
C6	0.20	0.129	1.40	1.72	0.223	1.00	2.07	0.36
C7	0.13	0.136	1.29	1.72	0.233	0.90	1.70	0.40
C8	0.10	0.139	1.02	1.79	0.238	0.80	2.42	0.34
C9	0.05	0.145	0.82	1.95	0.246	0.63	2.42	-
C10	0.02	0.149	0.55	2.35	0.250	0.46	2.74	0.32
C11	0	0.150	3.66	1.87	0.253	3.91	1.93	0.38 <sup>[47]</sup>

Estudiando la dependencia del peso molecular con el volumen de elución, recogida en las Figuras 4.8 y 4.9 para los polímeros en tolueno y THF respectivamente, se puede obtener información adicional. Las relaciones logarítmicas del peso molecular frente al volumen de elución para los copolímeros son lineales y similares entre sí, lo que indica una buena separación cromatográfica. Por otra parte, las diferencias de comportamiento del homopolímero  $VtBBz$  en los dos disolventes, tolueno y THF, mencionadas anteriormente, son

mucho más evidentes aquí. En tolueno, la separación cromatográfica no es eficiente ya que los pesos moleculares son similares a lo largo de todo el cromatograma. Esto indica que las distintas rodajas del cromatograma contienen moléculas de polímeros de distinto tamaño y los valores de peso molecular obtenidos para cada rodaja del polímero C0 en tolueno son valores promedio. En cambio, para el mismo polímero en THF, la dependencia del peso molecular con el volumen de elución es lineal indicando una buena separación cromatográfica en un amplio intervalo de volúmenes, de 10 a 14 mL. Por lo tanto, los valores de peso molecular obtenidos en tolueno para el PVtBBz no son significativos ya que las moléculas se separan por tamaños en THF pero no en tolueno. El comportamiento del copolímero de mayor contenido en VtBBz (C1) en la cromatografía de exclusión en tolueno, es intermedio entre el homopolímero y el resto de los copolímeros como puede observarse en la Figura 4.8

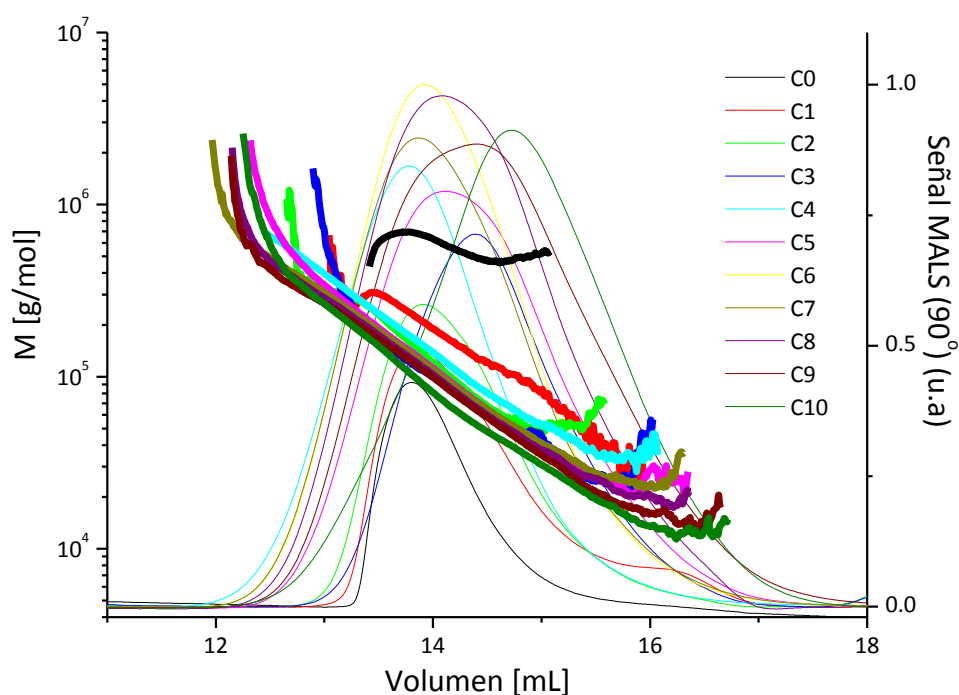


Figura 4.8: Dependencia del peso molecular con el volumen de elución en tolueno.

A partir de los pesos moleculares y la concentración de las moléculas de polímero a lo largo del cromatograma, puede obtenerse la distribución de pesos moleculares y los pesos moleculares promedio. Los copolímeros dan distribuciones de peso molecular similares en ambos disolventes mientras que el homopolímero PVtBBz (C0) presenta distribuciones muy diferentes en THF y tolueno. En THF la distribución es muy ancha, con un máximo hacia  $2 \times 10^5$  g/mol, y una pequeña proporción de especies de alto peso molecular ( $\sim 10^7$ ). Por el contrario



en tolueno aparece una distribución muy estrecha centrada hacia  $5 \times 10^5$  g/mol, como corresponde a los valores de peso molecular reflejados en la Figura 4.8 y que no es una verdadera distribución. En la Figura 4.10 se representan las distribuciones de peso molecular obtenidas para los polímeros en THF. Los pesos moleculares promedio y polidispersidades están recogidos en la Tabla 4.5.

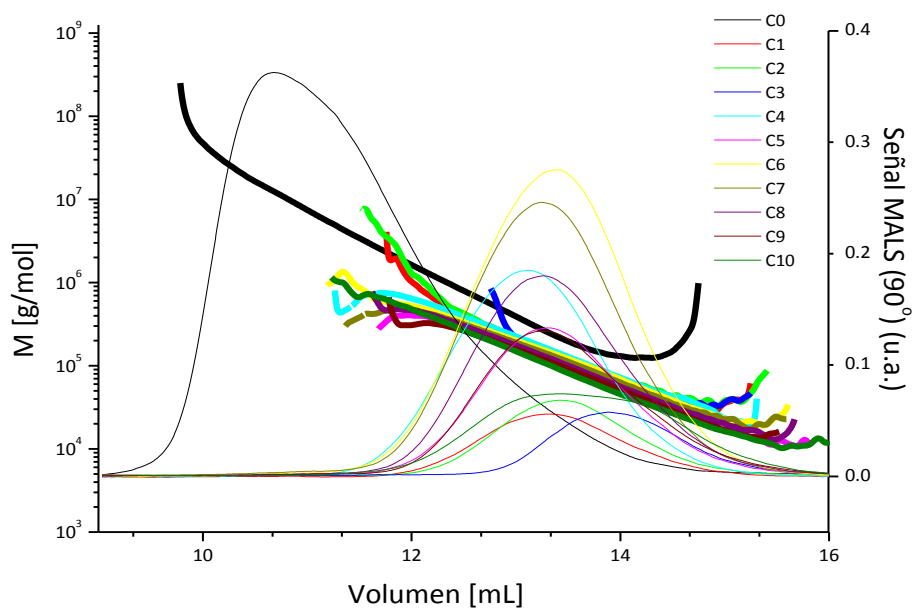


Figura 4.9: Dependencia del peso molecular con el volumen de elución en THF.

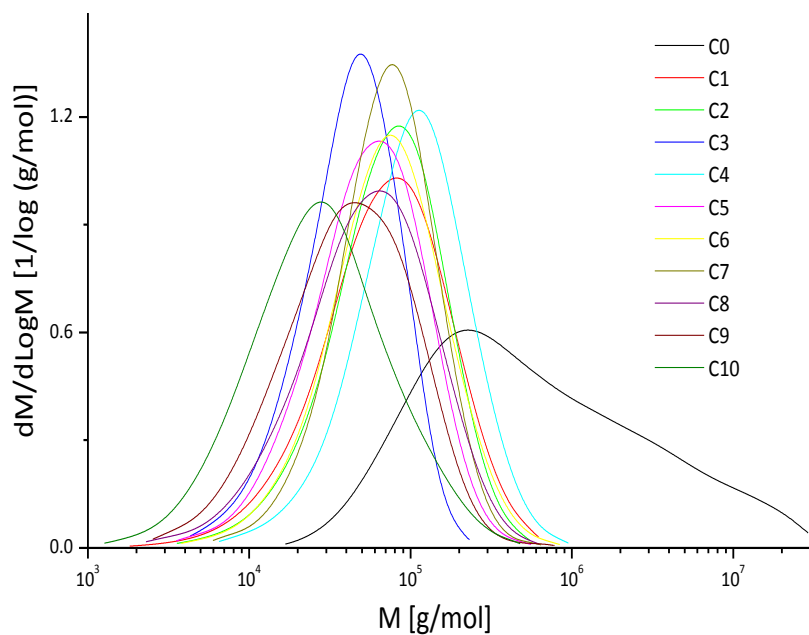


Figura 4.10: Distribuciones de peso molecular de los copolímeros y el homopolímero C0 en THF.

#### 4.1.3.3. Dimensiones y leyes de escala

Para poder obtener el radio de giro a partir de las medidas de difusión de luz es necesario que exista una dependencia de la intensidad de luz difundida con el ángulo de observación como se ha explicado en el apartado 2.1.2.2. Debido al pequeño tamaño de los copolímeros sintetizados no fue posible realizar las medidas de radio de giro para todos, por lo que no se pudieron obtener todas las leyes de escala (Ec. 2.19). La Figura 4.11 muestra la relación entre el volumen de elución y el radio de giro. En tolueno sólo pueden extraerse valores de las leyes de escala para los copolímeros C4-C8 y C10, y no es posible para los copolímeros C1-C3, C9, C11 y el homopolímero C0. En THF sí se puede obtener la ley de escala del homopolímero C0 con gran precisión, pero no para los copolímeros. Las representaciones de la ley de escala de los copolímeros en tolueno C4 y C7 se representan en la Figura 4.12, mientras que la ley de escala para el homopolímero C0 en THF se representa en la Figura 4.13. Los valores del parámetro  $q$  se recogen en la Tabla 4.5. El valor de  $q$  de aproximadamente 0.5 obtenido para el PVtBBz en THF, indica que el polímero se encuentra en condiciones  $\theta$ . Los valores de  $q$  obtenidos para los copolímeros en tolueno son similares al obtenido para el homopolímero PVCz en el mismo disolvente y corresponden a polímeros por debajo de condiciones  $\theta$ .

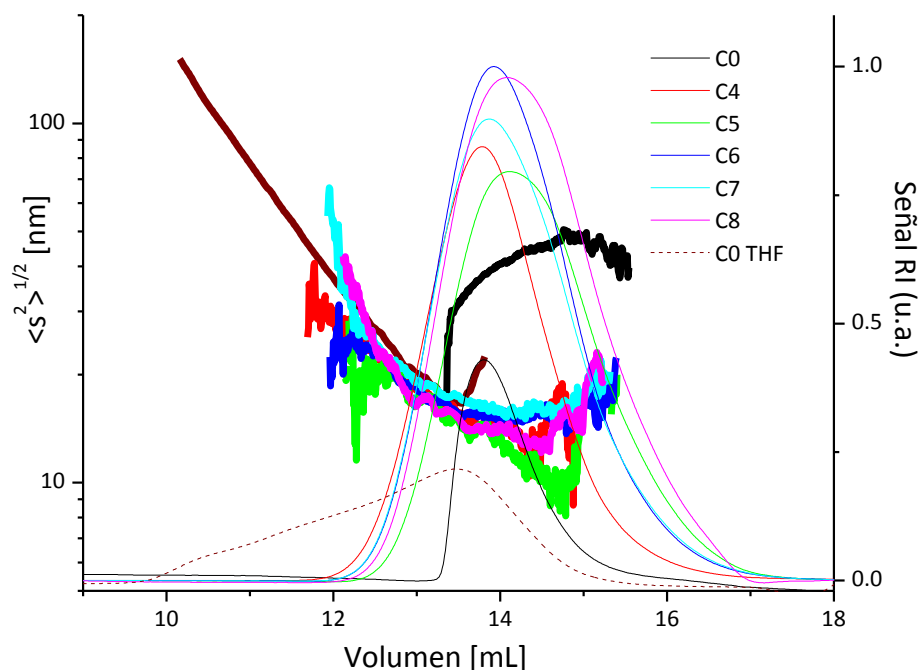


Figura 4.11: Variación del radio de giro con el volumen de elución junto con la señal de RI de los copolímeros en TOL junto con la señal de C0 en THF.

Ya que el PVtBBz se encuentra en condiciones  $\theta$ , la razón  $\langle s^2 \rangle / M$  no varía con  $M$ , tomando un valor constante igual a  $8.5 \times 10^{-4} \text{ nm}^2 \text{ mol g}^{-1}$ , el que corresponde a  $\langle s^2 \rangle_0 / M$ .

El valor de  $C_N$  (ec. 2.26) obtenido para el homopolímero C0 es 22. Entre los copolímeros sólo C4 satisface los requerimientos de precisión para obtener las dimensiones sin perturbar. Ya que todos los copolímeros se encuentran por debajo de condiciones  $\theta$ , sus dimensiones se contraen en comparación con las de aquellos en condiciones sin perturbar, lo que hace que la determinación experimental y la extrapolación a dimensiones sin perturbar, de acuerdo a la ecuación 2.26, sea más difícil. Esto es posible sólo para C4, que posee el valor más alto de  $q$ . El valor de  $\langle s^2 \rangle_0 / M$  es  $8.1 \times 10^{-4} \text{ nm}^2 \text{ mol g}^{-1}$ , y el correspondiente a  $C_N$  es 20. El homopolímero C11 tiene un  $C_N$  de  $16^{[47]}$ , por lo que el valor de 20 obtenido para el copolímero se encuentra entre los valores de ambos homopolímeros.

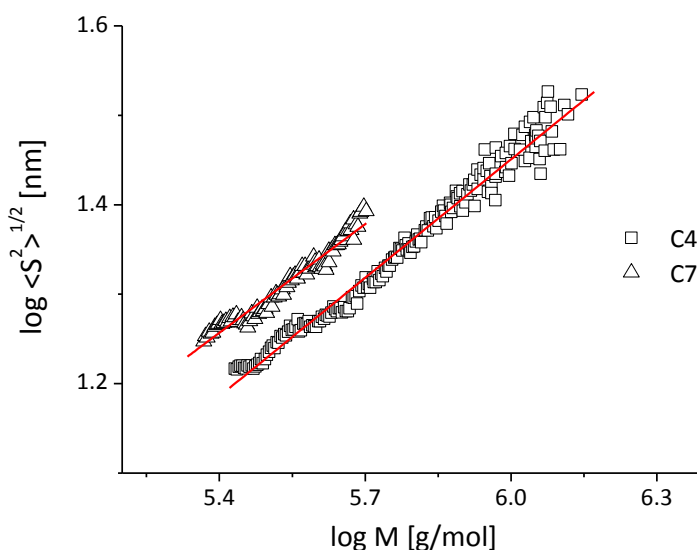


Figura 4.12: Ley de escala de los copolímeros C4 y C7 en Tolueno.

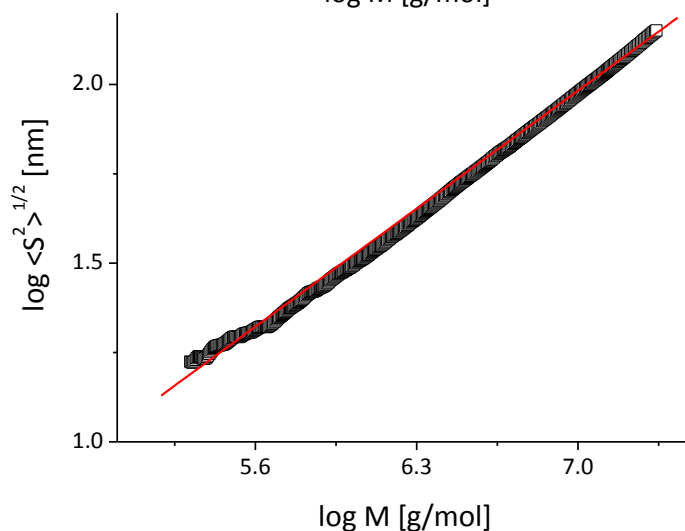


Figura 4.13: Ley de escala del homopolímero C0 en THF.

La Figura 4.14 representan la extrapolación a dimensione sin perturbar (Ec. 2.26) para C4 en tolueno.

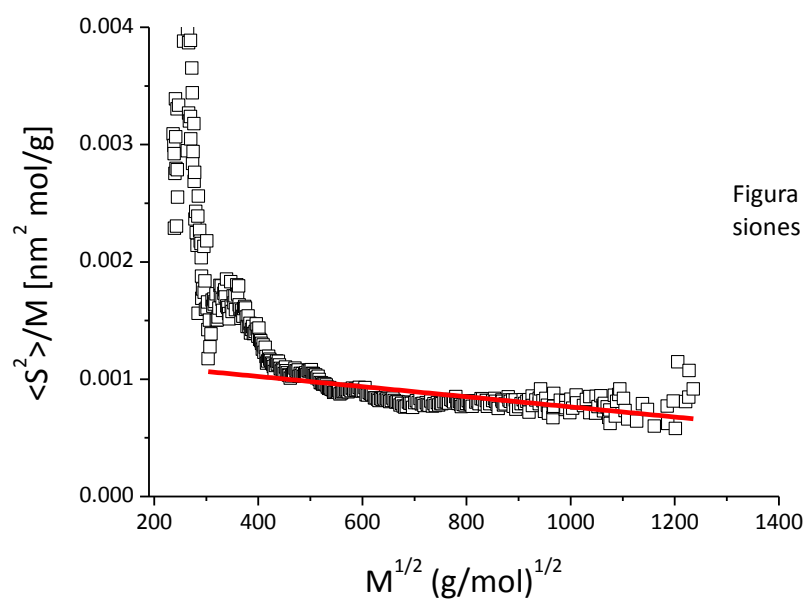


Figura 4.14: Extrapolación a dimensiones sin perturbar para C4 en TOL.

#### 4.1.4. Medidas de Fluorescencia

##### 4.1.4.1. Medidas de ultravioleta-visible (UV-vis)

Se han realizado medidas de absorción (UV-vis) de todos los copolímeros, de los dos homopolímeros (4-*tert*-butilbenzoato de vinilo (C0) y N-vinilcarbazol (C11)), así como, de los compuestos modelo (*t*Bz y EtCz). Tal como se muestra en la Figura 4.15, en el espectro del Etilcarbazol (EtCz) en THF se observan una serie de bandas de absorción localizadas a unos 230, 260-262 y 294-295 nm, además de otras de menor intensidad centradas a unos 330 y 345 nm. Los espectros realizados en MMA, metanol y en tolueno presentan bandas similares. Sin embargo, el espectro de absorción del *tert*-butil benzoato (*t*BBz) posee una banda intensa cuyo máximo se encuentra por debajo de 230 nm que se extiende aunque débilmente hasta 300 nm y un pequeño hombro alrededor de 260 nm. Los homopolímeros muestran en sus espectros características similares a las de sus respectivos compuestos modelo. Todos los copolímeros en la zona 270-360 nm exhiben en mayor o menor grado las bandas correspondientes al grupo carbazol como se muestra en la Figura 4.16.

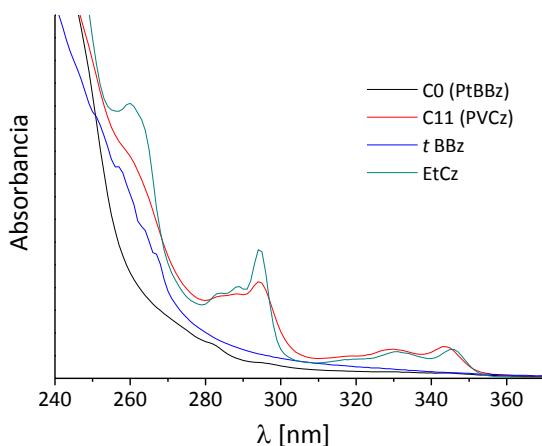


Figura 4.15: Espectros de absorción de los compuestos modelo *t*BBz y EtCz y los homopolímeros correspondientes en THF a 25 °C.

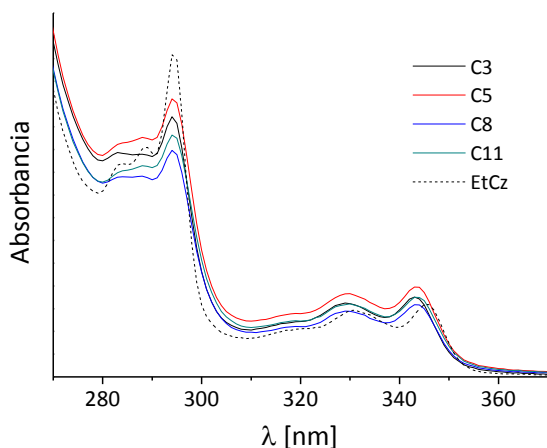


Figura 4.16: Espectros de varios copolímeros y del homopolímero (C11) en THF a 25 °C.

#### 4.1.4.2. Medidas en estado estacionario

##### a) Espectros de excitación

En la Figura 4.17 se muestran los espectros de excitación de todos los polímeros y compuestos modelo en THF a 25°C. Los espectros en otros disolventes, así como en la matriz sólida de PMMA a temperatura ambiente, muestran características similares a las obtenidas en THF. Las bandas están localizadas a longitudes de onda muy similares a las observadas en los espectros de absorción, con máximos situados a 294, 330 y 345 nm.

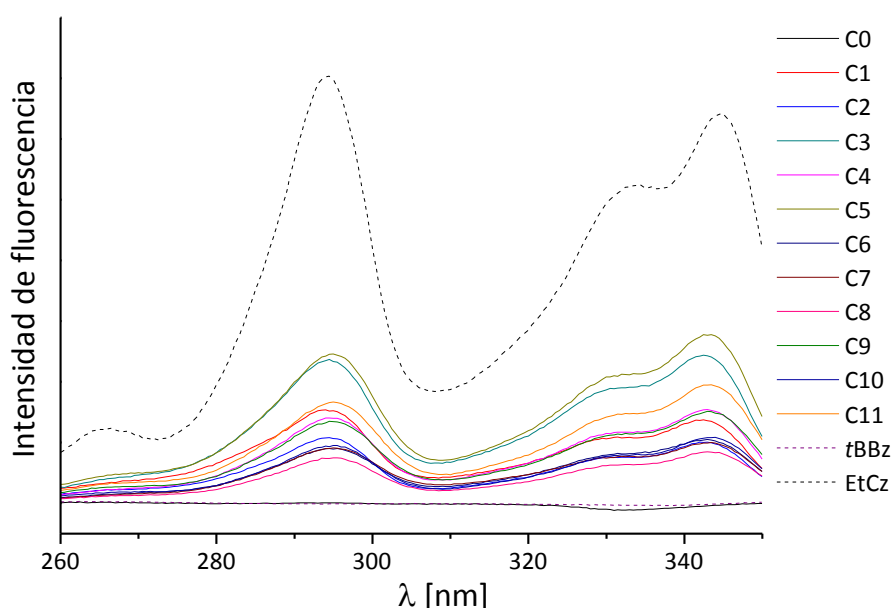


Figura 4.17: Espectros de excitación de los copolímeros en THF a 25°C.

##### b) Espectros de emisión.

Se obtuvieron espectros de emisión de todas las muestras en disolución diluida de diferentes disolventes fluidos como THF, MMA, TOL y MeOH, así como en una matriz sólida de polimetilmetacrilato (PMMA). Las muestras fueron excitadas a dos longitudes de onda diferentes: 294 nm (excitación directa del grupo carbazol) y 257 nm (preferentemente se excita el grupo benzoato, aunque también se alcanza algún otro estado electrónico excitado del carbazol) barriendo la emisión de 330 a 500 nm y de 265 a 500 nm respectivamente. Los espectros fueron normalizados al máximo de la banda de mayor energía del monómero EtCz, que corresponde a aproximadamente 350 nm, aunque su localización varía ligeramente con la

naturaleza del disolvente.

Los espectros muestran (Figura 4.18 y siguientes) que en cualquiera de los disolventes utilizados, el espectro de EtCz presenta una banda de emisión monomérica con tres máximos de diferente intensidad situados a unos 350 nm, 370 nm y uno de más baja intensidad a 390 nm. En todos los copolímeros se observa que la banda de emisión monomérica, debida a la fluorescencia de los grupos carbazol, se ensancha hacia el rojo en mayor o menor medida dependiendo de la composición del copolímero. El máximo de este ensanchamiento se encuentra próximo a 375 nm, variando ligeramente la posición del mismo con el disolvente y composición del copolímero. Pero fundamentalmente, y tanto en las medidas en medio fluido como en las de estado sólido, la intensidad de esta banda depende fuertemente de la composición del copolímero, creciendo en tamaño con el contenido en carbazol, desde el copolímero C1 hasta el C7 aproximadamente, para después mantenerse prácticamente constante para los C8, C9 y C10. Este ensanchamiento se atribuye a la formación del excímero intramolecular entre grupos carbazol. Los espectros varían en intensidad en los diferentes disolventes como consecuencia de las diferencias en las eficiencias cuánticas de fluorescencia de los polímeros en los mismos, pero mantienen características similares a las anteriormente descritas en lo que respecta a la formación de excímeros.

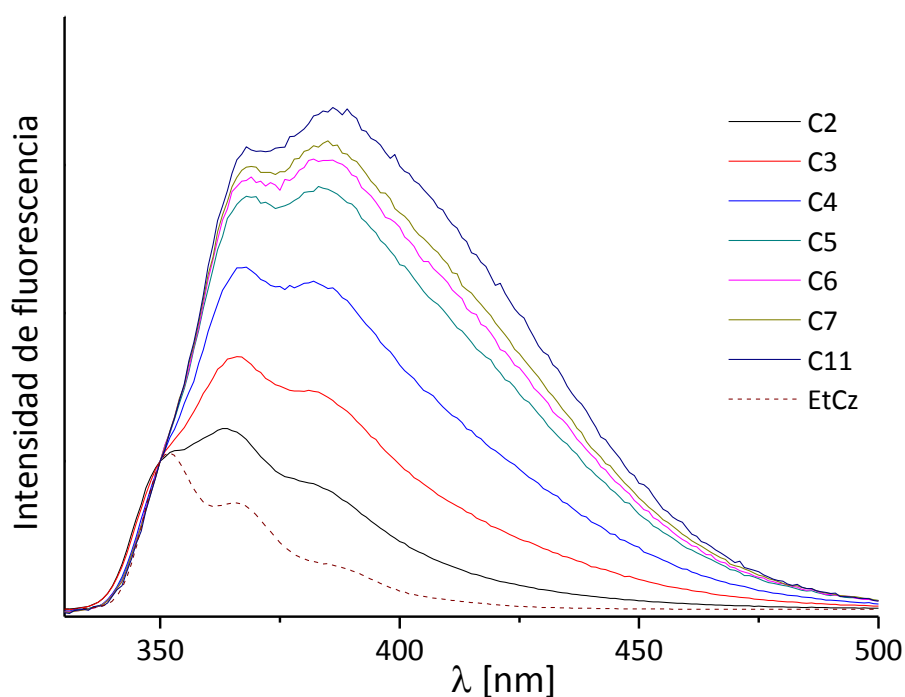


Figura 4.18: Espectro de emisión del EtCz, VCz (C11) y varios copolímeros en disolución diluida de tolueno a 25°C, excitando a 294 nm.

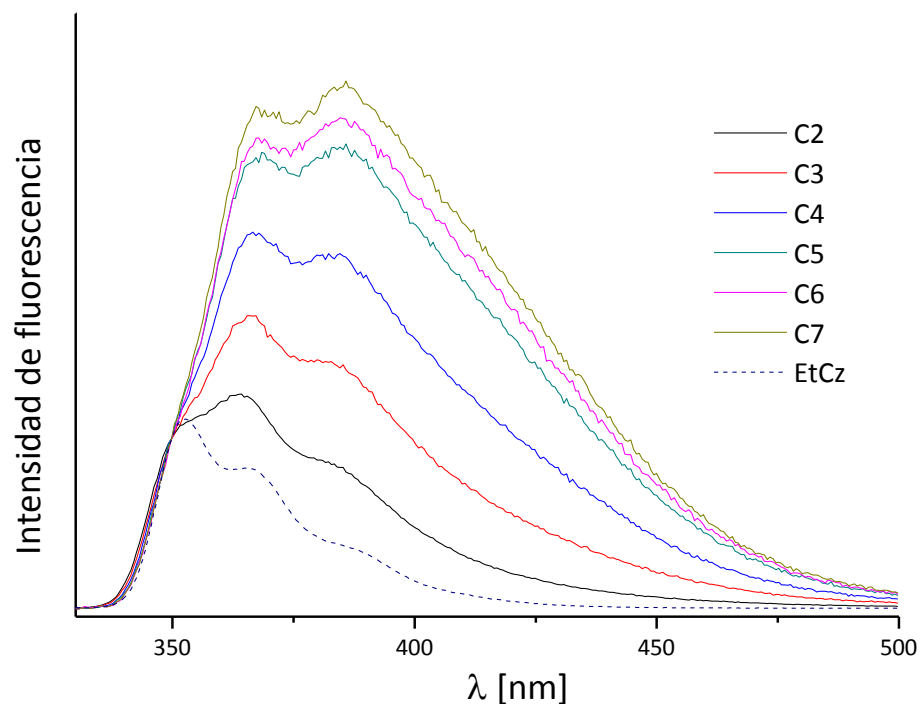


Figura 4.19: Espectro de emisión del EtCz, y varios copolímeros en disolución diluida de MMA a 25°C, excitando a 294 nm.

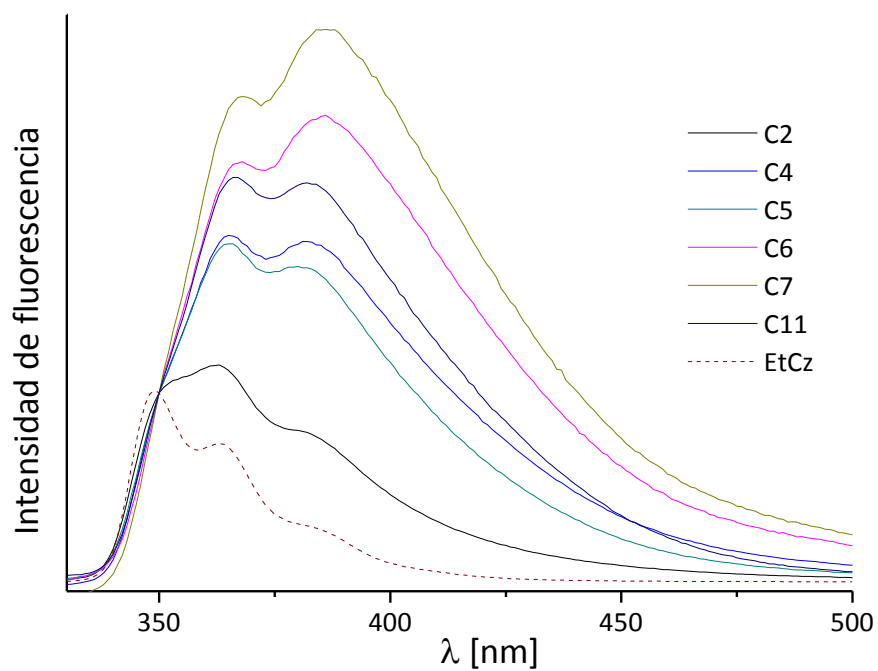


Figura 4.20 Espectro de emisión del EtCz, y varios copolímeros en una matriz sólida de PMMA a temperatura ambiente, excitando a 294 nm.



Se han realizado espectros de emisión de las muestras excitando a 257 nm, longitud de onda de excitación de los grupos benzoato pero también un estado excitado del carbazol. Los espectros correspondientes a THF y PMMA a 25°C se encuentran representados en las Figuras 4.21 y 4.22. Dichos espectros son idénticos a los obtenidos bajo excitación directa de los grupos carbazol (294 nm), aunque obviamente de menor intensidad, no observándose la emisión debida al grupo benzoato que debería aparecer alrededor de 280-290 nm. Los experimentos indican que la excitación de los grupos benzoato va seguida de una transferencia de la energía a los grupos carbazol. Este hecho indica que el grupo benzoato podría actuar como fotosensibilizador de gran eficiencia en los procesos de fotoconducción de estos copolímeros en la zona UV.

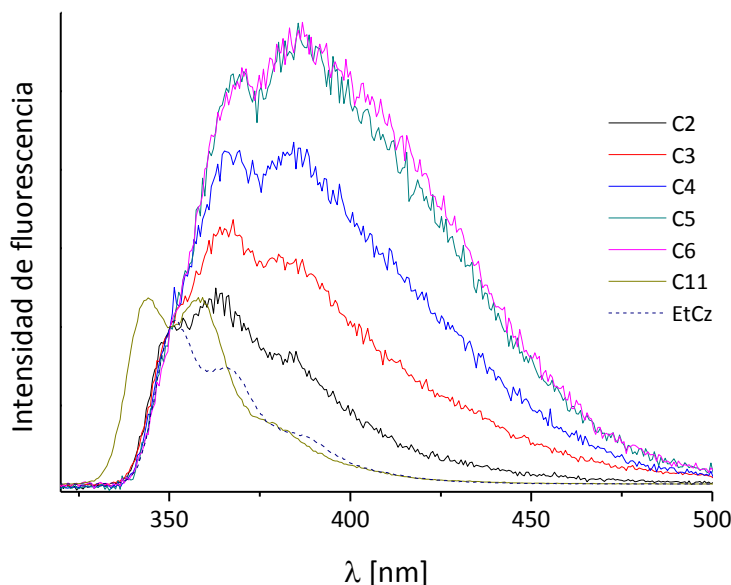


Figura 4.21: Espectro de emisión del EtCz, VCz (C11) y varios copolímeros en disolución diluida de THF a 25°C, excitando a 257 nm

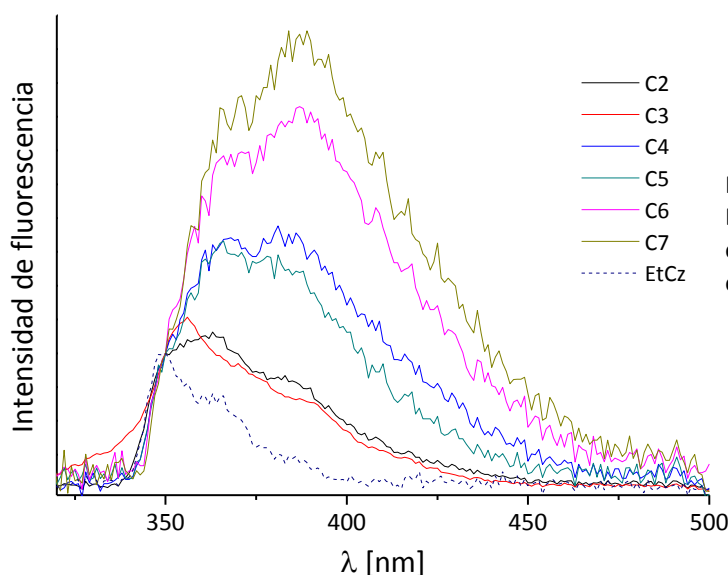


Figura 4.22 Espectros de emisión de EtCz, VCz (C11) y varios copolímeros en PMMA a temperatura ambiente, excitando a 257 nm.

## c) Formación de excímeros

El estudio de la formación de excímeros intramoleculares se puede realizar a partir de los espectros de emisión de fluorescencia de estado estacionario. La presencia de excímeros se manifiesta por un ensanchamiento en la banda monomérica correspondiente al cromóforo aislado o la aparición de una nueva banda hacia mayores longitudes de onda que dicha banda monomérica. El PVCz presenta dos tipos excímeros: un excímero de baja energía ( $\lambda=420$  nm) producto de un solapamiento completo entre dos cromóforos y un excímero de alta energía ( $\lambda=375$  nm) formado por un solapamiento parcial de las unidades de Cz<sup>[123, 124]</sup>.

Es posible cuantificar la cantidad de excímeros mediante la relación corregida entre las intensidades correspondiente al máximo de intensidad de las bandas del excímero ( $I_D$ ) y del monómero ( $I_M$ ). Para ello normalizamos todos los espectros a la longitud de onda de emisión del monómero ( $I_{\lambda_M, EtCz}$ ), y obtenemos la relación  $I_D/I_M$  corregida, en la que se ha eliminado la posible emisión de la banda monomérica a la longitud de onda seleccionada para la banda excimérica, mediante la expresión:

$$\frac{I_D}{I_M} = \frac{I_{\lambda_D, C\#} - I_{\lambda_D, EtCz}}{I_{\lambda_M, EtCz}} \quad (3.12)$$

donde  $I_{\lambda_M, EtCz}$  representa la intensidad de fluorescencia del compuesto modelo EtCz medido a la longitud del monómero (o de normalización),  $I_{\lambda_D, EtCz}$  es la intensidad de emisión del EtCz a la longitud de onda donde se mide el excímero y  $I_{\lambda_M, EtCz}$  es la intensidad de emisión del excímero a la banda de emisión del mismo.

Analizando estas bandas corregidas utilizando la expresión 4.3, se han obtenido los resultados que se recogen en la Tabla 4.6. La representación de la relación de intensidades correspondientes al dímero y monómero ( $I_D/I_M$ ) frente a la longitud de secuencia media de carbazol ( $\langle n_1 \rangle$ ) se encuentra representada en la Figura 4.23, para todos los compuestos en cada disolvente a las longitudes de onda correspondientes a la emisión de los excímeros de alta y baja energía, 375 nm y 420 nm respectivamente.

Según se aprecia en la figura, tanto a 375 nm como a 420 nm, se observa un aumento monótono en la cantidad de excímeros con la secuencia media de unidades de carbazol en el

copolímero desde la más corta ( $\langle n_1 \rangle = 1.1$ ), correspondiente al copolímero con menor contenido en carbazol (C1), en que la relación excimérica es prácticamente cero, hasta el copolímero (C7), que contiene una secuencia de  $\langle n_1 \rangle \geq 12$  ( $\langle n_2 \rangle \approx 1$ ), dónde se alcanza un plató de valor  $\sim 2.6$  en THF a 375 nm y algo menor cuando se mide el excímero de baja energía a 420 nm. No obstante, el valor de  $I_D/I_M$  a cada valor  $\langle n_1 \rangle$  y el del plató, dependen del disolvente usado. En todos los disolventes la relación a 375 nm es superior a la de 420 nm, lo que indica que predomina el excímero de alta energía sobre el de baja energía en este tipo de copolímeros.

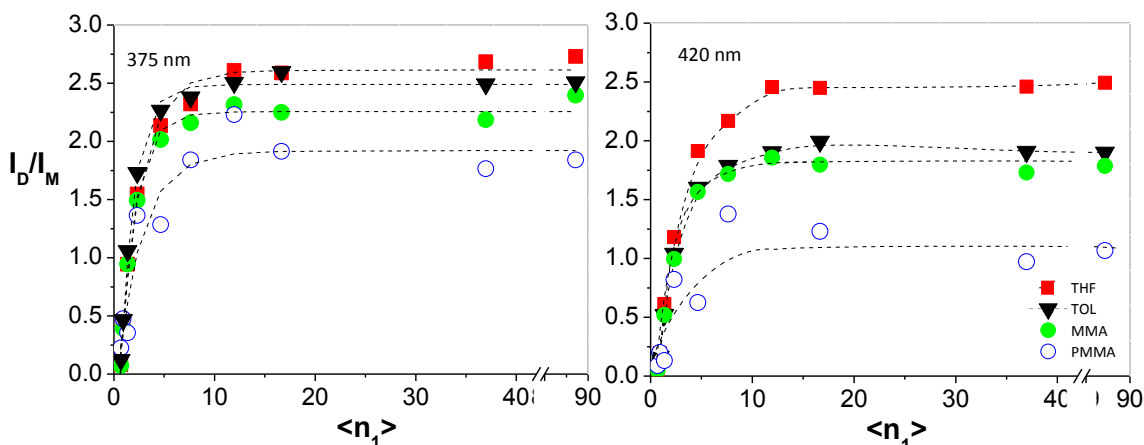


Figura 4.23: Representación de la relación ( $I_D/I_M$ ) frente a la longitud de secuencia media de unidades carbazol a 25°C, medida a las longitudes de onda del excímero de alta (375 nm) y baja energía (420 nm) en distintos disolventes.

Estos resultados contrastan con aquellos obtenidos para copolímeros VCz/MMA y VCz/estireno<sup>[29-32, 125-127]</sup> donde este plató no se alcanza cualquiera que fuera el valor de  $\langle n_1 \rangle$ . En los copolímeros que estamos estudiando, las razones de reactividad para VCz son considerablemente menores que aquellas obtenidas con los comonómeros MMA o estireno (St). Como consecuencia, en estos últimos, se requiere una mayor fracción molar de VCz en la alimentación ( $f_1 > 0.9$ ) para obtener  $\langle n_1 \rangle \geq 2$  y consecuentemente este plató, que se alcanza a valores más altos de  $\langle n_1 \rangle$ . Sin embargo, estos resultados indican que las secuencias Cz-Cz son principalmente responsables de la formación de excímeros intramoleculares<sup>[29-31]</sup>. Ahora, la condición de  $\langle n_1 \rangle \geq 2$  es alcanzada por la mayoría de los miembros de la serie de copolímeros de VCz/tBBz, C4-C10 ( $f_1 \geq 0.5$  aprox). De hecho, la representación de  $I_D/I_M$  vs  $\langle n_2 \rangle$  (Figura 4.24),

muestra un decrecimiento monótono con  $\langle n_2 \rangle$ , con razones  $I_D/I_M$  muy bajas para  $\langle n_2 \rangle > 2$ , que corresponde a los primeros miembros de la serie, C1-C3, para los cuales  $\langle n_1 \rangle < 2$  y apenas hay secuencias Cz-Cz.

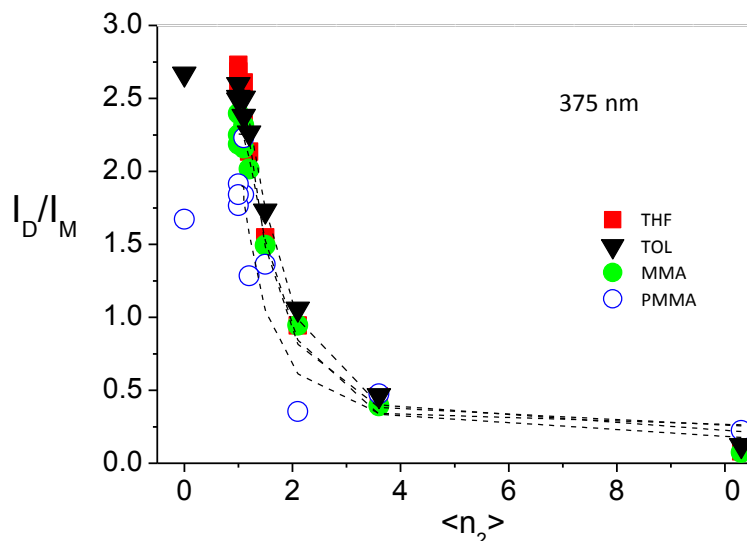


Figura 4.24: Representación de la relación ( $I_D/I_M$ ) frente a la longitud de secuencia media de unidades tBBz a 25°C medida a la longitud de onda del excímero de alta energía (375 nm) en distintos disolventes.

La cantidad de excímeros de Cz, a un valor de  $\langle n_1 \rangle$  determinado en un disolvente en particular, parece ser muy similar en ambas series de copolímeros, VCz/St<sup>[31, 32]</sup> y VCz/tBBz. La diferencia en el tamaño de los dos monómeros, St y tBBz, afecta a las razones de reactividad y por ende a  $\langle n_1 \rangle$ , mientras que apenas influye en la cantidad de excímeros intramoleculares, que, por otra parte, se forman principalmente por interacciones entre unidades de Cz adyacentes.

Comparando los valores de  $I_D/I_M$  en una disolución diluida de MMA y en una matriz sólida de PMMA, se puede evaluar la incidencia de la mayor o menor rigidez del medio en la esa relación y, por tanto, la influencia de la contribución debida a la dinámica de cadena a la formación de los excímeros intramoleculares. Como era de esperar, para un mismo valor de  $\langle n_1 \rangle$ , se observa una disminución en los valores de  $I_D/I_M$  al pasar del disolvente fluido MMA a la matriz de PMMA. El medio rígido restringe la dinámica de las cadenas del polímero, inhibiendo una de las contribuciones más importantes de poblar los excímeros intramoleculares.

A pesar que la técnica de GPC nos muestra que el THF se trata de un buen disolvente y el tolueno se trata de un mal disolvente, en la Figura 4.23 se observa que en tolueno la cantidad de excímeros no muestra valores mayores que en THF. Aparentemente la cantidad de excímeros intramoleculares no depende apenas de la calidad termodinámica del disolvente, probablemente debido al bajo peso molecular de los copolímeros sintetizados, donde la población de excímeros por interacciones de largo alcance difícilmente ocurre. Así, el comportamiento observado se puede atribuir a la interacción Cz-Cz, la cual parecer depender fuertemente de la naturaleza del disolvente, como también fue observado anteriormente en copolímeros de VCz con St<sup>[32]</sup> y MMA<sup>[29]</sup>.

Tabla 4.6: Relaciones  $I_D/I_M$  utilizando una longitud de onda de excitación de 294 nm y de emisión de 375 y 420 nm a 25°C. Parámetro F definido como  $(I_D/I_M)_{420}/(I_D/I_M)_{375}$

$\lambda$	THF			TOLUENO			MMA			PMMA		
	375	420	F	375	420	F	375	420	F	375	420	F
<b>C1</b>	0.08	0.05	0.61	0.12	0.04	0.37	0.07	0.05	0.65	0.22	0.09	0.40
<b>C2</b>	0.46	0.19	0.42	0.46	0.17	0.36	0.39	0.16	0.42	0.48	0.20	0.42
<b>C3</b>	0.94	0.61	0.65	1.06	0.52	0.49	0.95	0.52	0.55	0.35	0.13	0.37
<b>C4</b>	1.55	1.18	0.76	1.73	1.04	0.60	1.49	0.99	0.67	1.36	0.82	0.60
<b>C5</b>	2.14	1.91	0.90	2.26	1.60	0.71	2.02	1.56	0.78	1.28	0.62	0.49
<b>C6</b>	2.32	2.17	0.93	2.38	1.79	0.75	2.16	1.72	0.80	1.84	1.38	0.75
<b>C7</b>	2.61	2.46	0.94	2.50	1.90	0.76	2.32	1.86	0.80	2.23	1.69	0.76
<b>C8</b>	2.59	2.45	0.95	2.60	1.99	0.77	2.25	1.80	0.80	1.91	1.23	0.64
<b>C9</b>	2.68	2.46	0.92	2.49	1.90	0.77	2.19	1.73	0.79	1.76	0.97	0.55
<b>C10</b>	2.73	2.49	0.91	2.51	1.90	0.76	2.40	1.79	0.75	1.84	1.07	0.58
<b>C11</b>	3.24	3.11	0.96	2.67	2.14	0.81	5.34	4.15	0.78	1.67	0.95	0.57

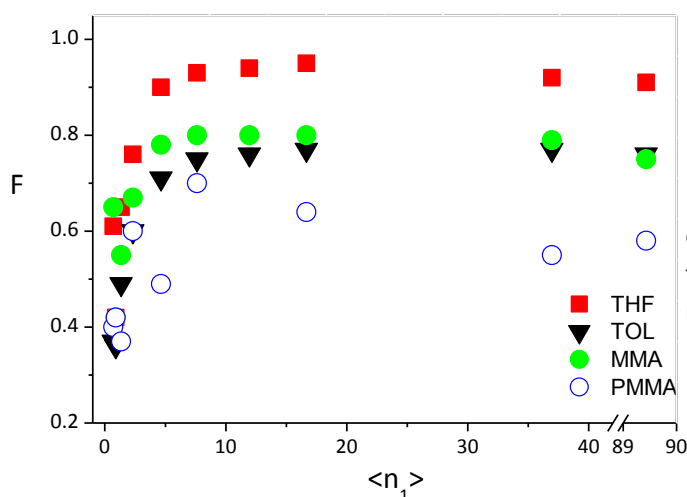


Figura 4.25: Representación de F, definido como  $(I_D/I_M)_{420}/(I_D/I_M)_{375}$ , frente a la longitud de secuencia media obtenida.

La relación entre la cantidad de excímeros de baja y alta energía se puede cuantificar mediante un parámetro  $F$ , obtenido como la relación entre los valores de  $I_D/I_M$  medidos a 420 y 375 nm. Los resultados, recogidos en la Tabla 4.6 en distintos disolventes, se encuentran representados frente a la longitud de secuencia media ( $\langle n_1 \rangle$ ) en la Figura 4.25. En todos los disolventes fluidos y en la matriz de PMMA la relación  $F$  aumenta de manera monótona con  $\langle n_1 \rangle$ , es decir, la proporción de excímero a 420 nm, por solapamiento total, aumenta con el contenido de Cz en el copolímero (y con el de secuencias Cz-Cz), desde el C1 hasta el C5 y después se mantiene constante. También se puede observar que los valores de  $F$  para los disolventes fluidos son, a grosso modo, superiores a los obtenidos en la matriz sólida de PMMA. Estos resultados indican que la dinámica de cadena debe jugar un papel importante en la población de excímeros de baja energía, ya que la componente dinámica de la formación de excímeros parece favorecer en mayor medida la formación del excímero de baja energía.

#### 4.1.4.3. Tiempo de vida de fluorescencia

En la Tabla 4.7 se recogen los tiempos de vida de fluorescencia (componentes de tiempos de vida y tiempo de vida medio) para los copolímeros y el compuesto modelo EtCz, excitando selectivamente el grupo Cz a 294 nm, observando la emisión a 350 y 375 nm, y obtenidos a partir del análisis de los perfiles de decaimiento de la intensidad de fluorescencia según la ecuación 3.8. La Figura 4.26 muestra algunos de esos perfiles obtenidos en THF a 25°C.

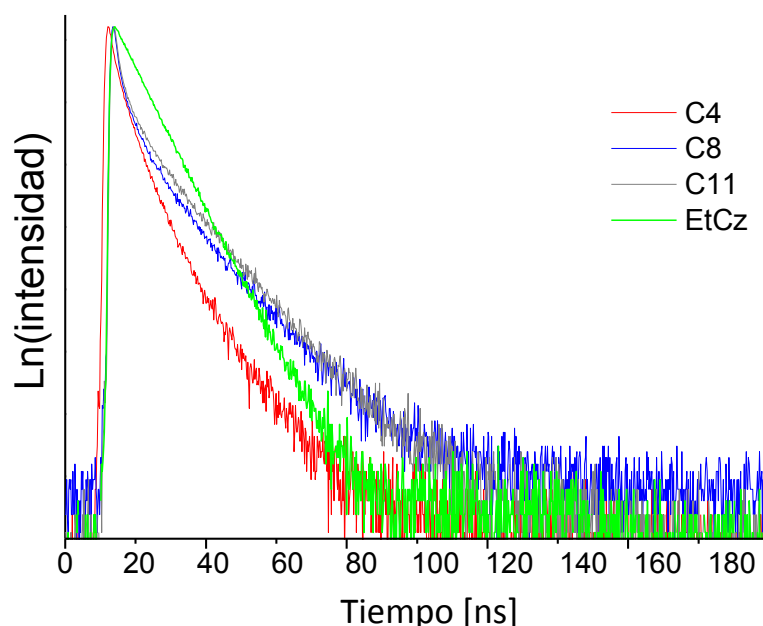


Figura 4.26: Perfiles de decaimiento de fluorescencia para EtCz, C11 y copolímeros C8 y C4 en THF a 25°C ( $\lambda_{\text{exc}} = 294$  nm,  $\lambda_{\text{em}} = 350$  nm).

El perfil de decaimiento del EtCz puede ser ajustado utilizando una única exponencial, sin embargo, los perfiles de decaimiento de los polímeros, con la excepción del copolímero con el menor contenido de Cz (C1), necesitan de tres exponenciales. Como ejemplo, el homopolímero, PVCz (C11) en THF a 25°C, presenta unas componentes de tiempos de vida de 0.3 (0.9) ns, 2.7 (3.8) ns y 13.8 (14.3) ns a la longitud de emisión de 350 (375) nm, muy parecidos a los obtenidos, en trabajos anteriores, con otros disolventes y diferentes condiciones experimentales<sup>[29, 31]</sup>. El resto de los copolímeros tienen como componentes de tiempos de vida y contribuciones (obtenidas mediante la ec. 3.9), las recogidas en la Tabla 4.7

En la Figura 4.27 se encuentran representadas las contribuciones de las diferentes componentes de los tiempos de vida, obtenidas del análisis de los decaimientos en función de la longitud de secuencia media del monómero VCz ( $\langle n_1 \rangle$ ). La componente más lenta, que varía en el intervalo de  $\sim 11$ -15 ns ( $\tau_3$ ), puede atribuirse a la emisión del excímero de Cz intramolecular, de acuerdo a otros autores y trabajos anteriores de nuestro grupo<sup>[29, 31]</sup>. Esta contribución aumenta a medida que aumenta la cantidad de Cz en el copolímeros y la longitud de onda de la emisión. La figura muestra que la contribución de esta componente sigue el mismo comportamiento que la cantidad de excímeros ( $I_D/I_M$ ) alcanzando un plató para  $\langle n_1 \rangle \geq 12$ .

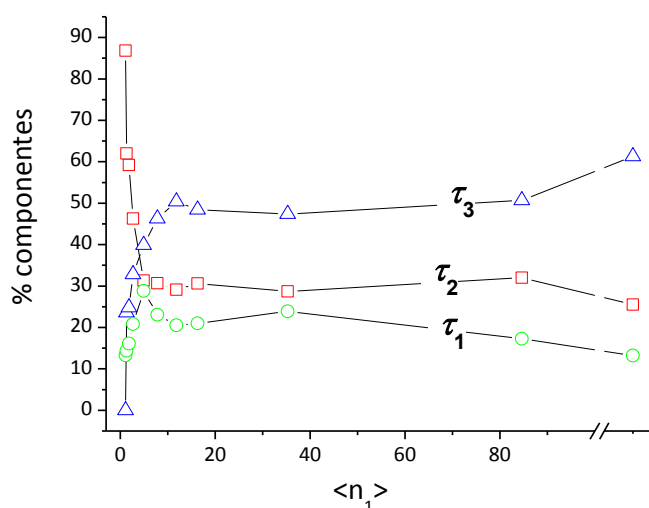


Figura 4.27: Contribuciones de los componentes de los tiempos de vida obtenidos del análisis de los decaimientos en función de la longitud de secuencia media del monómero VCz ( $\langle n_1 \rangle$ ). ( $\lambda_{exc} = 294$  nm,  $\lambda_{em} = 350$  nm)

La componente intermedia ( $\tau_2$ ) es debida al grupo Cz aislado. Por esta razón los copolímeros con la menor cantidad de Cz, que apenas exhiben emisión excimérica, muestran una componente intermedia muy cercana a la del valor obtenido para la emisión del monómero de EtCz. A medida que aumenta el contenido de Cz y el número de secuencias de Cz-Cz, el valor de esta componente y su contribución disminuyen. La contribución de la componente más rápida ( $\tau_1$ )

apenas varía con el contenido de Cz, por lo que normalmente se atribuye al monómero desactivado por la formación de excímeros<sup>[29, 31, 125, 126, 128]</sup>.

Tabla 4.7: Componentes de tiempos de vida de fluorescencia y tiempo de vida medio para los copolímeros, homopolímero C11 y EtCz, recogiendo la emisión a 350 (375) nm.

C#	$\tau_1$ [ns]	% <sub>1</sub>	$\tau_2$ [ns]	% <sub>2</sub>	$\tau_3$ [ns]	% <sub>3</sub>	$\langle\tau\rangle$ [ns]
C1	2.2	13.3	8.5	86.8	-	-	7.6
	(3.5)	(12.8)	(9.2)	(97.2)	-	-	(8.4)
C2	1.4	14.4	5.9	62	12	23.6	6.8
	(3.4)	(18.8)	(7.8)	(66.3)	(14.4)	(14.9)	(8.0)
C3	1.0	16.1	4.5	59.2	11.3	24.8	5.6
	(1.8)	(17.9)	(5.4)	(58.3)	(13.0)	(23.8)	(6.6)
C4	1.0	20.8	4.4	46.3	13.9	32.8	6.8
	(1.4)	(17.0)	(4.6)	(45.7)	(14.4)	(37.3)	(7.6)
C5	1.6	28.8	5.2	31.3	15.2	39.9	8.2
	(1.4)	(20.5)	(4.8)	(35.8)	(15.6)	(43.7)	(8.8)
C6	1.0	23.1	4.7	30.7	15.0	46.3	8.6
	(1.3)	(20.3)	(4.9)	(30.7)	(15.4)	(48.9)	(9.3)
C7	0.9	20.5	4.6	29.1	15	50.4	9
	(1.1)	(17.5)	(4.2)	(27.5)	(14.8)	(55.4)	(9.5)
C8	0.9	21	4.3	30.6	14.7	48.4	8.6
	(0.6)	(13.2)	(3.6)	(31.9)	(14.7)	(54.9)	(9.3)
C9	0.8	23.9	6.2	28.7	14.4	47.4	8.5
	(4.8)	(17.2)	(4.8)	(26.6)	(15.8)	(56.2)	(10.4)
C10	0.6	17.3	3.5	32.0	14.7	50.7	8.7
	(1.0)	(17.1)	(4.2)	(29.8)	(15.8)	(53.1)	(9.8)
C11	0.3	13.2	2.7	25.5	13.8	61.3	9.2
	(0.9)	(16.1)	(3.8)	(21.6)	(14.3)	(62.3)	(9.9)
EtCz	8.4	100					8.4
	(8.6)	(100)					(8.6)



#### 4.1.4.4. Radio de Förster

Utilizando la ecuación 2.43 y como referencia la autotransferencia,  $N \rightarrow N$ , en la molécula de naftaleno (N) cuyo radio de Förster es conocido ( $R_{0,N \rightarrow N}$  se toma como promedio entre  $6.69 \text{ Å}^{[129]}$  y  $7.35 \text{ Å}^{[130]}$ ), es posible obtener  $R_0$  para las transferencias  $tBBz \rightarrow tBBz$ ,  $tBBz \rightarrow EtCz$  y  $EtCz \rightarrow EtCz$ . Los valores del radio de Förster en THF se encuentran recogidos en la Tabla 4.8.

D→A	$\phi_D/\phi_N$	$J_{D \rightarrow A}/J_{N \rightarrow N}$	$R_0 [\text{Å}]$
$tBBz \rightarrow tBBz$	0.37	138.4	$13.5 \pm 0.7$
$tBBz \rightarrow EtCz$	0.37	1651.8	$20.5 \pm 1.0$
$EtCz \rightarrow EtCz$	11.28	133.1	$23.8 \pm 1.1$

Tabla 4.8: Valores relativos de eficiencia cuántica, integrales de solapamiento y radios de Förster asociados a los procesos de transferencia de energía de estos sistemas medidos en THF a 25°C.

#### 4.1.4.5. Anisotropía de fluorescencia

La Figura 4.28 en el panel de la izquierda, muestra el espectro de anisotropía de emisión de EtCz y varios de los copolímeros en una matriz sólida de PMMA a temperatura ambiente. Superpuestos también se encuentran los espectro de EtCz y el homopolímero C11 bajo excitación de la banda  $^1L_a$  (294 nm). Según Johnson<sup>[131]</sup>, las bandas centradas aproximadamente a 345 nm y 294 nm que aparecen en los espectros de absorción del carbazol y algunos de sus derivados como fenilcarbazol, isopropilcarbazol, vinil carbazol y el propio etilcarbazol, son debidas a transiciones (0,0) desde el estado fundamental al primer y segundo estado electrónico singlete excitado del carbazol respectivamente. Estas transiciones se suelen designar según la notación de Platt<sup>[132]</sup> como transiciones  $^1L_b \leftarrow ^1A$  y  $^1L_a \leftarrow ^1A$  respectivamente. El resto de bandas y hombros alrededor de aquéllas se deben fundamentalmente a la estructura vibracional, es decir, a transiciones entre estados vibracionales dentro de los estados electrónicos correspondientes.

Se sabe que para las dos transiciones en absorción,  $^1L_b \leftarrow ^1A$  y  $^1L_a \leftarrow ^1A$ , los momentos de la transición están orientados perpendiculares entre sí. La transición  $^1L_b \leftarrow ^1A$  está polarizada en el plano del anillo a lo largo del eje, denominado z (o short axis), que pasa por el centro del anillo de pirrol y por el átomo de nitrógeno. La transición  $^1L_a \leftarrow ^1A$ , por el contrario se encuentra polarizada a lo largo del eje y (long axis), que está contenido en el plano del anillo y es perpendicular al anterior.

La fluorescencia del carbazol aislado y sus derivados, es decir, correspondiente a la banda monomérica, tiene lugar desde el primer estado electrónico singlete,  $^1L_b$ , al estado fundamental, correspondiendo por tanto a la transición  $^1L_b \rightarrow ^1A$ . Como la emisión monomérica tiene lugar desde  $^1L_b$  al estado fundamental ( $^1A$ ), los momentos de transición de absorción al estado  $^1L_a$  y emisión serán perpendiculares y el valor de la anisotropía  $r$ , a la longitud de emisión de 350 nm para EtCz bajo la excitación de 294 nm, será próximo a -0.2. El valor de  $r$  a la longitud de la banda monomérica para los copolímeros, sin embargo, exhiben valores que son bien ligeramente positivos o bien ligeramente negativos. En el panel de la derecha de Figura 4.28, se muestran los espectros de anisotropía de excitación fijando la emisión 365 nm, unos pocos nanómetros hacia el rojo desde la banda de emisión monomérica, para disminuir la el efecto de la dispersión Rayleigh sobre el espectro. En la banda correspondiente a la transición  $^1A \rightarrow ^1L_a$ , los valores de  $r$  tienen características similares a aquellas deducidas a partir del espectro de anisotropía de emisión.  $r$  para la banda  $^1A \rightarrow ^1L_b$  del EtCz, sin embargo, muestra valores positivos cercano a 0.2 a 335 nm. La orientación para los momentos de transición de absorción y emisión del EtCz a este par de longitudes de onda es prácticamente paralela, y de aquí el signo positivo y el valor cuantitativo de  $r$  que crece hacia el rojo. Sin embargo, este valor disminuye significativamente para los copolímeros. La diferencia de  $r$  entre los copolímeros y el compuesto modelo EtCz se puede atribuir a la transferencia de energía intramolecular entre los grupos Cz a lo largo de la cadena.

La Figura 4.29 representa la variación de  $r$  con  $\langle n_1 \rangle$  para los copolímeros C1-C11. El signo de  $r$  y su variación dependen del tipo de transición, longitud de onda seleccionada y composición copolimérica. Los mayores valores de  $|r|$  se obtuvieron para EtCz, para el que la transferencia de energía intramolecular no ocurre. Sin embargo, los copolímeros exhiben un valor relativamente bajo de  $|r|$ , pero además se produce una disminución monótona de  $|r|$  con  $\langle n_1 \rangle$ , hasta alcanzar un plató a valores de  $\langle n_1 \rangle$  cercanos a aquellos obtenidos para la variación de  $I_D/I_M$  con  $\langle n_1 \rangle$  cuando se mide dicha relación, tanto en disolventes fluidos como en la matriz sólida de PMMA (Figura 4.23). Conclusiones similares se pueden extraer observando la representación del desplazamiento ( $\Delta\beta$ , en grados) de los momentos de transición de la absorción y la emisión relativos a EtCz (Figura 4.29), con  $\beta$  obtenido usando la ecuación 2.53.

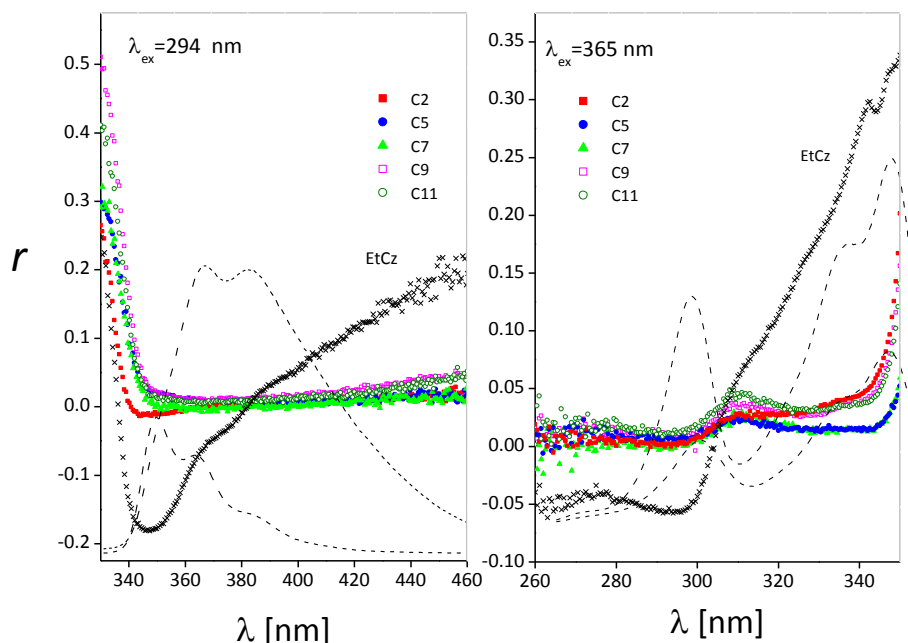


Figura 4.28: Espectros de anisotropía de emisión de fluorescencia para EtCz y varios copolímeros en la matriz sólida de PMMA a temperatura ambiente excitando a 294 nm (izquierda) y 365 nm (derecha). Los espectros de emisión (líneas punteadas) de EtCz y C11 (homopolímero PVCz) en las mismas condiciones experimentales se han superpuesto en ambos casos.

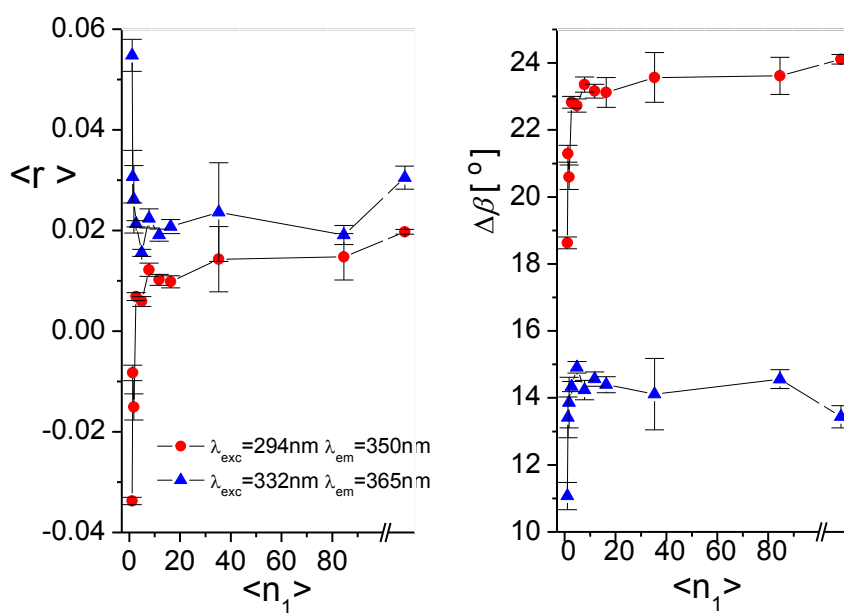


Figura 4.29:(izquierda) Anisotropía media,  $\langle r \rangle$ , obtenida promediando los valores de  $r$  en un intervalo de 10 nm alrededor de las longitudes de onda de excitación y emisión, en función de la longitud de secuencia media para los copolímeros C1-C11,  $\langle n_1 \rangle$ , en la matriz sólida de PMMA. (derecha) Desplazamiento del ángulo  $\beta$  entre los momentos de transición de la absorción y la emisión ( $\Delta\beta$ , grados), relativos a EtCz.

En la matriz rígida de PMMA la disminución de  $I/I$  o el incremento de  $\beta$  ( $\Delta\beta$ ) en las muestras, está relacionado con el grado de transferencia de energía intramolecular entre grupos Cz unidos a la cadena polimérica. La eficiencia en la transferencia de energía intramolecular, aumenta con el contenido de Cz (y por tanto secuencias Cz-Cz) hasta alcanzar un plató para  $\langle n_1 \rangle \geq 12$ .

#### 4.1.4.6. Medidas de desactivación (quenching) de fluorescencia

Se realizaron experimentos de desactivación para EtCz y los copolímeros a partir de C1, en THF a 25°C utilizando  $\text{CCl}_4$  como desactivador, con excitación directa del grupo Cz (294 nm) y recogiendo la emisión a 350 y 375 nm. La Figura 4.30 muestra el decaimiento de la intensidad de fluorescencia para uno de los copolímeros C4 a distintas concentraciones de desactivador.

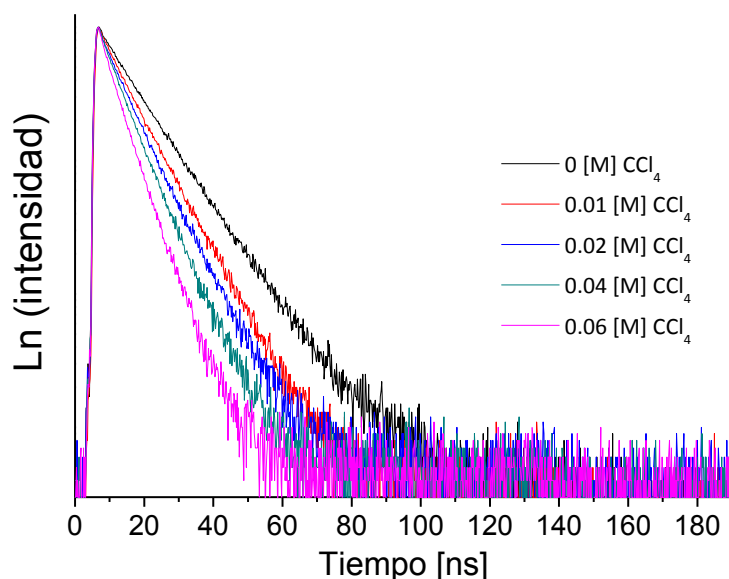


Figura 4.30: Decaimiento de la intensidad de fluorescencia para C4 a las distintas concentraciones de desactivador.

La Tabla 4.9 resume las constantes de Stern-Volmer,  $K_{SV}$ , así como los tiempos de vida promedios en ausencia de desactivador,  $\langle \tau_0 \rangle$ , obtenidos a través de la ecuación 2.47, a las dos longitudes de onda de emisión, 350 y 375 nm. En las Figuras 4.31 y 4.32 se encuentran las representaciones de Stern-Volmer,  $\langle \tau \rangle / \langle \tau_0 \rangle$  vs  $[\text{CCl}_4]$ , para EtCz y los copolímeros. Se puede ver que en todo el intervalo de concentraciones de  $\text{CCl}_4$  las gráficas son razonablemente lineales.

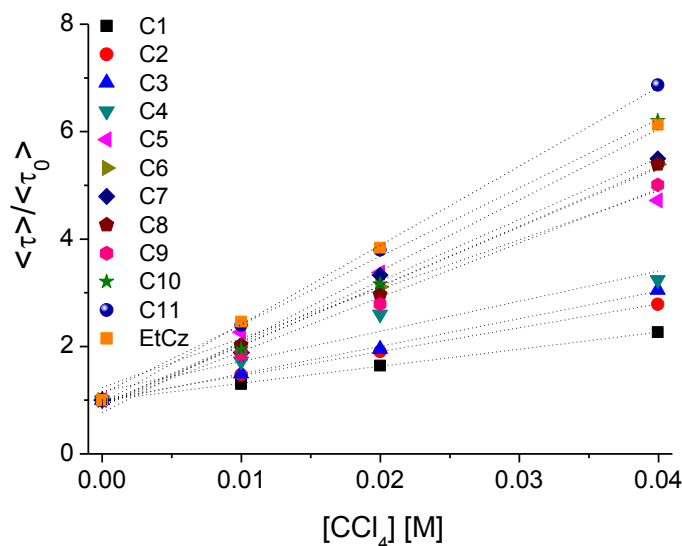


Figura 4.31: Representación de Stern-Volmer de  $\langle \tau \rangle / \langle \tau_0 \rangle$  en función de  $[\text{CCl}_4]$  para EtCz y los copolímeros C1-C11 en THF a 25°C, excitando al grupo Cz (294 nm) y registrando la emisión a 350 nm.

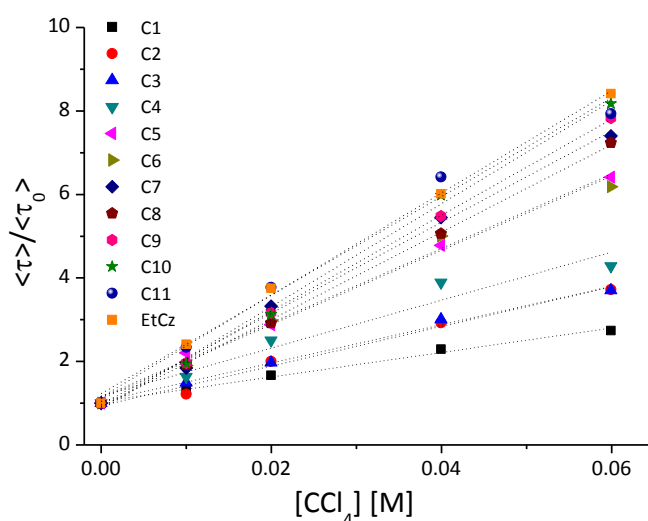


Figura 4.32: Representación de Stern-Volmer de  $\langle \tau \rangle / \langle \tau_0 \rangle$  en función de  $[\text{CCl}_4]$  para EtCz y los copolímeros C1-C11 en THF a 25°C, excitando al grupo Cz (294 nm) y registrando la emisión a 375 nm.

La Tabla 4.9 también recoge los promedios del coeficiente de migración de la energía del estado excitado,  $\Lambda_m$ , y los de la distancia a la que la energía puede migrar,  $\langle L_m \rangle$ , obtenidos a partir de las ecuaciones 2.49 y 2.50. La representación de estos parámetros frente a la longitud de secuencia  $\langle n_1 \rangle$ , aparece en las Figuras 4.33 y 4.34. Todos los copolímeros, a excepción de C1 que se tomó como modelo con  $\Lambda_m=0$ , muestran valores positivos de  $\Lambda_m$  y  $\langle L_m \rangle$ , lo que indica la presencia de transferencia de energía intramolecular entre grupos Cz. Ambos parámetros dependen fuertemente en la composición de los copolímeros y muestran la misma tendencia con  $\langle n_1 \rangle$  que los parámetros  $\langle r \rangle$  y  $\Delta\beta$ , que fueron obtenidos mediante medidas de polarización

de la fluorescencia. Los resultados indican que la eficiencia de la transferencia de energía intramolecular aumenta con  $\langle n_1 \rangle$  de manera más notoria para los primeros miembros de la serie, y lo hace de manera más lenta para aquellos con mayor contenido de Cz ( $\langle n_1 \rangle \geq 12$ ).

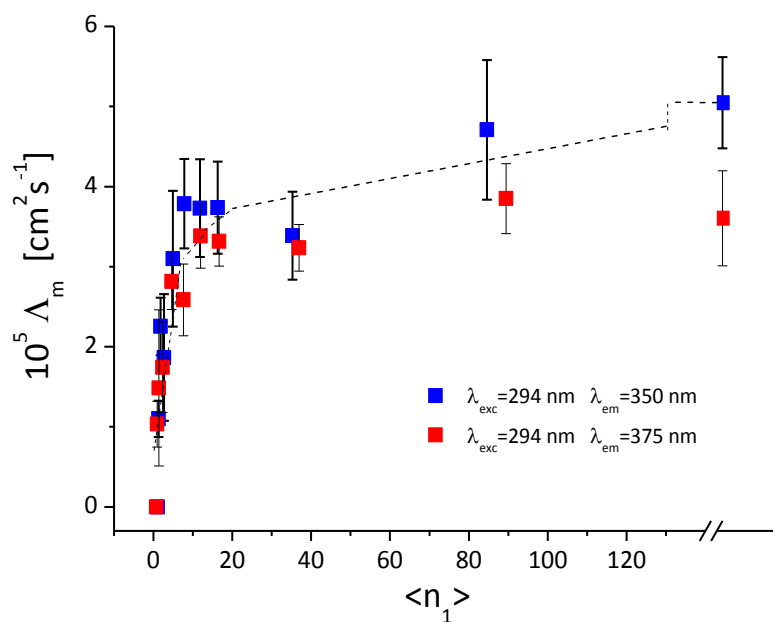


Figura 4.33: Coeficiente de migración de la energía del estado excitado,  $\Lambda_m$ , para los copolímeros, excitando a 294 nm y registrando la emisión a 350 y 375 nm.

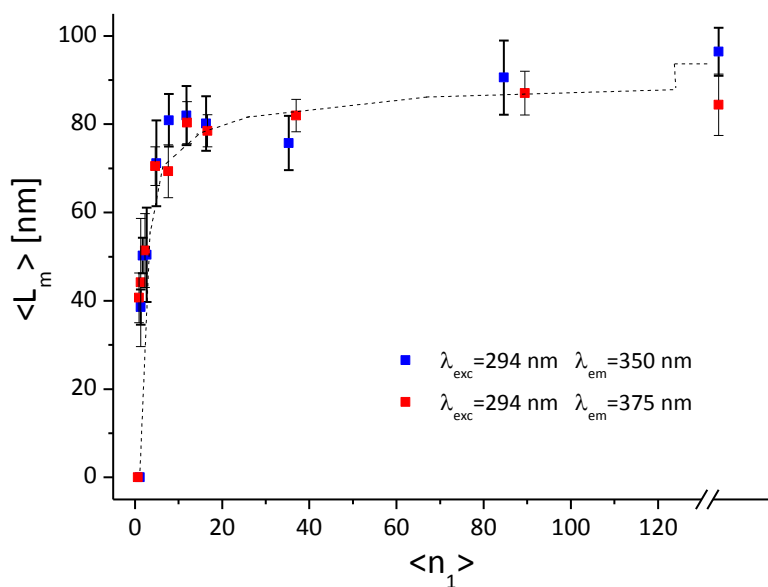


Figura 4.34: Distancia a la que la energía puede migrar,  $\langle L_m \rangle$ , para los copolímeros, excitando a 294 nm y registrando la emisión a 350 y 375 nm.

Tabla 4.9: Constantes de Stern-Volmer,  $K_{SV}$ , tiempo de vida promedios en ausencia de desactivador,  $\langle\tau_0\rangle$ , promedios del coeficiente de migración de la energía,  $\Lambda_m$ , y distancia a la que la energía puede migrar,  $\langle L_m \rangle$ , excitando a 294 nm y recogiendo la emisión a 350 y 375 nm.

	$K_{SV} [M^{-1}]$		$\langle\tau_0\rangle [ns]$		$10^5\Lambda_m [cm^2s^{-1}]$		$\langle L_m \rangle [nm]$	
	350 nm	375 nm	350 nm	375 nm	350 nm	375 nm	350 nm	375 nm
EtCz	127.6	122.5	8.2	8.1	-	-	-	-
C1	27.7	29.4	7.6	8.4	0	0	0	0
C2	42.9	47.4	6.8	8.0	1.10	1.03	38.57	40.67
C3	51.3	45.8	5.6	6.6	2.25	1.48	50.25	44.15
C4	56.0	57.4	6.8	7.6	1.86	1.74	50.45	51.37
C5	91.6	89.1	8.2	8.8	3.09	2.81	71.15	70.49
C6	111.4	88.9	8.6	9.3	3.78	2.58	80.88	69.34
C7	114.8	108.0	9.0	9.5	3.73	3.38	81.93	80.35
C8	109.8	104.7	8.6	9.3	3.73	3.31	80.15	78.50
C9	101.0	115.0	8.5	10.4	3.38	3.23	75.74	81.96
C10	131.9	123.2	8.7	9.8	4.70	3.84	90.57	87.06
C11	147.1	118.0	9.2	9.9	5.04	3.60	96.41	84.40

En general, se ha observado que todos los parámetros relacionados con la transferencia de energía intramolecular siguen una misma dependencia con  $\langle n_1 \rangle$ , y además esta dependencia es muy parecida a la obtenida para la relación  $I_D/I_m$ . Ello indica que, tanto la transferencia de energía intramolecular y como formación de excímeros intramoleculares, varían con el contenido de Cz de manera bastante similar. Esto demuestra que la transferencia de energía intramolecular probablemente es una de las formas más importantes de generar excímeros intramoleculares en este tipo de polímeros, pero, al mismo tiempo, los excímeros intramoleculares actúan como trampas para la energía de excitación.

#### 4.1.5. Dinámica Molecular

##### 4.1.5.1. Formación de excímeros intramoleculares entre grupos carbazol

Para cada conformación de los fragmentos iso- y sindiotácticos del homopolímero de 48 de unidades de Cz,  $\text{CH}_3\text{-(ACH}_2\text{)}_{48}\text{-H}$ , así como de los copolímeros del tipo  $\text{CH}_3\text{-(ACH}_2\text{)}_6\text{-(BCH}_2\text{)}_n\text{-(ACH}_2\text{)}_6\text{-H}$ , donde  $\text{A} = \text{-CHCz-}$ ,  $\text{B} = \text{-CHtBBz-}$  y  $n = 1\text{--}5$ , generadas a partir de la DM utilizando la metodología descrita en la sección 3.3.4. y los criterios de la sección 2.3.1 para la formación de excímeros, se han obtenido las interacciones responsables de la formación de excímeros entre grupos Cz. Se han distinguido los excímeros que proceden del solapamiento de uno, dos o tres anillos de cada par de grupos carbazol y entre cromóforos adyacentes (1-2) considerando las posibles interacciones AB, BC, CD, DE y EF (ver Figura 3.6), así como entre cromóforos 1-3, 1-4, 1-5 y 1-6 para el fragmento que representa el homopolímero de carbazol. En el caso del copolímero, se han estudiado, como se indicó, las interacciones entre unidades de Cz adyacentes a las unidades de comonómero tBBz, tal como se describe en la sección 3.3.4, es decir las interacciones entre grupos Cz en secuencias Cz-tBBz-Cz ( $n=1$ ), Cz-tBBz-tBBz-Cz ( $n=2$ ), Cz-tBBz-tBBz-tBBz-Cz ( $n=3$ ) y así sucesivamente. Los resultados se encuentran recogidos en las Tablas 4.10 y 4.11.

Independientemente del fragmento y del tipo de interacción, los resultados para los valores de la probabilidad de excímero son bastante bajos (Tablas 4.10 y 4.11). Estos además indican que la mayor contribución a la población de los excímeros intramoleculares es debida a la interacción entre cromóforos Cz adyacentes, lo que concuerda con algunas evidencias experimentales para PVCz<sup>[133-135]</sup> y dímeros de compuestos modelos<sup>[32, 133, 134, 136]</sup>, y con las conclusiones experimentales obtenidas en este trabajo. La cantidad de excímeros formados por este tipo de interacción parecen ser ligeramente mayores en las secuencias Cz-Cz isotácticas que en las sindiotácticas.



Tabla 4.10: Probabilidad total de formación de excímeros,  $p_{\text{total}}$  para cada tipo de interacción entre grupos Cz y diferentes contribuciones por solapamiento de uno, dos o tres anillos, obtenidos a partir del análisis de las simulaciones de DM a 500K en fragmentos de homopolímeros del tipo  $\text{CH}_3^- (\text{ACH}_2)_{48}\text{-H}$ .

	tipo de interacción				
	1-2	1-3	1-4	1-5	1-6
Isotático (I)					
$p_{\text{total}}$	0.1440	0.001	0.0007	0.0005	0
1 anillo	0.1023	0.001	0.0007	0.0005	0
2 anillos	0.0338	0	0	0	0
3 anillos	0.0079	0	0	0	0
Sindiotático (S)					
$p_{\text{total}}$	0.1094	0.1005	0.0056	0	0
1 anillo	0.0998	0.0930	0.0049	0	0
2 anillos	0.0095	0.0063	0.0006	0	0
3 anillos	0.0001	0.0012	0.0001	0	0

Tabla 4.11: Probabilidad total de formación de excímeros,  $p_{\text{total}}$  para cada tipo de interacción entre grupos Cz en los diferentes fragmentos y diferentes contribuciones por solapamiento de uno, dos o tres anillos, obtenidos a partir del análisis de las simulaciones de DM a 500K en fragmentos de copolímeros del tipo  $(\text{CH}_3-(\text{CHCzCH}_2)_6-(\text{CHtBBzCH}_2)_n-(\text{CHCzCH}_2)_6\text{-H})$  para distintos valores de n.

n	tipo de fragmento					
	0	1	2	3	4	5
Isotático (I)						
$p_{\text{total}}$	0.1440	0.0312	0.0025	0.0005	0.0003	0.0010
1 anillo	0.1023	0.0252	0.0024	0.0005	0.0003	0.0005
2 anillos	0.0338	0.0035	0.0001	0	0	0.0005
3 anillos	0.0079	0.0025	0	0	0	0
Sindiotático (S)						
$p_{\text{total}}$	0.1094	0.1251	0.0102	0.0061	0.0002	0.0005
1 anillo	0.0998	0.1100	0.0099	0.0059	0.0002	0.0004
2 anillos	0.0095	0.0132	0.0002	0.0001	0	0.0001
3 anillos	0.0001	0.0019	0.0001	0.0001	0	0

Sin embargo, como se muestra en la Tabla 4.10, interacciones tipo 1-3 también contribuyen significativamente a la población de excímeros de Cz en los fragmentos sindiotácticos, pero apenas en los isotácticos. Las interacciones más alejadas contribuyen muy poco a la población de los excímeros. Como consecuencia de esto, los fragmentos sindiotácticos presentan mayores valores para la probabilidad total de formación de excímero que los isotácticos cuando se tienen en cuenta todos los tipos de interacciones. Esto, que ocurre en el homopolímero de PVCz y también para copolímeros VCz/St<sup>[137]</sup>, pero no para los copolímeros VCz/MMA<sup>[134]</sup>, es debido a la presencia de grupos voluminosos entre las unidades de Cz. Como se observa experimentalmente, la mayoría de los excímeros son debido al solapamiento parcial de 1 ó 2 anillos. Los excímeros intramoleculares formados por solapamiento total de los anillos de Cz sólo son apreciables en las interacciones entre unidades de Cz adyacentes en el fragmento isotáctico de homopolímero.

La Tabla 4.11 recoge las probabilidades de excímeros debido a la interacción entre grupos Cz separados por  $n$  unidades tBBz, para los fragmentos de copolímeros isotácticos ( $nI$ ) y sindiotácticos ( $nS$ ). Para los fragmentos  $0I$  y  $0S$  se alcanzan conclusiones similares a aquellas que se muestran en la Tabla 4.10 para el homopolímero de VCz en lo que respecta a los excímeros intramoleculares debidos a interacción entre grupos Cz adyacentes.

La probabilidad de excímeros debido a interacciones entre grupos Cz para  $n=1$ , interacción que es similar a la 1-3 en los fragmentos iso- y sindiotácticos del homopolímero de VCz, es siempre menor que la que tiene lugar entre grupos Cz adyacentes, siendo mayores para el fragmento  $1S$  que para el  $1I$ . La sustitución del VCz por tBBz casi no modifica los resultados de la probabilidad de excímero debido a las interacciones 1-3, ni la probabilidad total de excímero. De hecho, como sucede para los fragmentos del homopolímero, se obtienen valores mayores de la probabilidad total para los fragmentos sindiotácticos de copolímeros cuando se tienen en cuenta todas las posibles interacciones. Los valores de probabilidad disminuyen, obviamente, con  $n$ , siendo prácticamente despreciable para  $n>2$  ( $n>3$ ) para los fragmentos  $nI$  ( $nS$ ). La Figura 4.35 muestra dos de las conformaciones que cumplen con los requerimientos de formación de excímero por un solapamiento total y parcial.

Estos resultados teóricos nos permiten reforzar la idea de que las secuencias Cz-Cz son las mayores responsables de la formación de excímeros en copolímeros y algunas interacciones 1-3 en secuencias Cz-tBBz-Cz y Cz-Cz-Cz, principalmente en secuencias sindiotácticas, pueden también contribuir a la población de excímeros. Sin embargo, los bajos valores de probabilidad de encontrar conformaciones que satisfagan los requerimientos de formación de excímeros,

pueden no ser capaces de explicar la extensiva emisión de excímeros intramoleculares de Cz , así como el gran incremento inicial con el números de secuencias Cz-Cz, sin tener en cuenta la población de excímeros debidos a la transferencia de energía intramolecular.

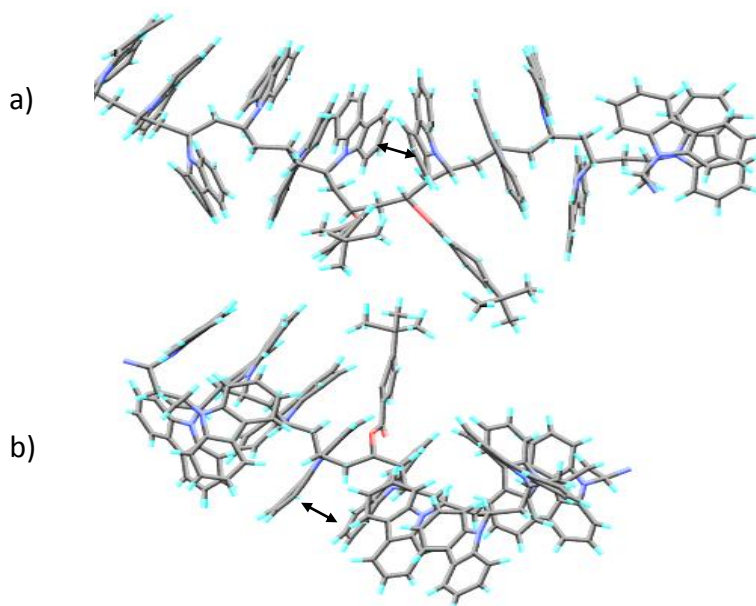


Figura 4.35: Conformaciones que cumplen con los requerimientos de formación de excímero por solapamiento parcial y total entre los grupos Cz (señalados) en los fragmentos: (a) 2S (parcial) y (b) 1I (total). La distancia promedio entre grupos Cz son 4.2 y 3.7 Å, mientras que el ángulo entre los planos de los anillos es de 33.8° y 4.8° respectivamente.

#### 4.1.5.2. Transferencia de energía intramolecular entre grupos carbazol

De forma similar, a partir del análisis de las dinámicas moleculares para los fragmentos del homopolímero iso- y sindiotácticos de 48 de unidades de Cz,  $\text{CH}_3\text{-(ACH}_2\text{)}_{48}\text{-H}$ , así como los copolímeros del tipo  $\text{CH}_3\text{-(ACH}_2\text{)}_6\text{-(BCH}_2\text{)}_n\text{-(ACH}_2\text{)}_6\text{-H}$ , donde  $\text{A} = \text{-CHCz-}$ ,  $\text{B} = \text{-CHtBBz-}$  y  $n = 1\text{--}5$ , y utilizando la metodología descrita en la sección 3.3.4, se obtuvieron los parámetros relacionados con la cuantía de la transferencia intramolecular Cz-Cz, definidos en la sección 2.3.2. En el caso del homopolímero, esos parámetros se obtuvieron para todas las interacciones entre las seis unidades centrales de carbazol, al igual que la formación de excímeros, tal como se muestra en la Figura 3.6. Se consideraron las interacciones  $m=1$  ( AB,

BC, CD, ...),  $m=2$  (AC, BD, CE,...),  $m=3$  (AD, BE, CF)..., hasta  $m=6$  (AF). En el caso de los copolímeros se estudiaron también las mismas interacciones que en el caso de la formación de excímeros, es decir, entre las unidades de Cz más próximas a los grupos VtBBz.

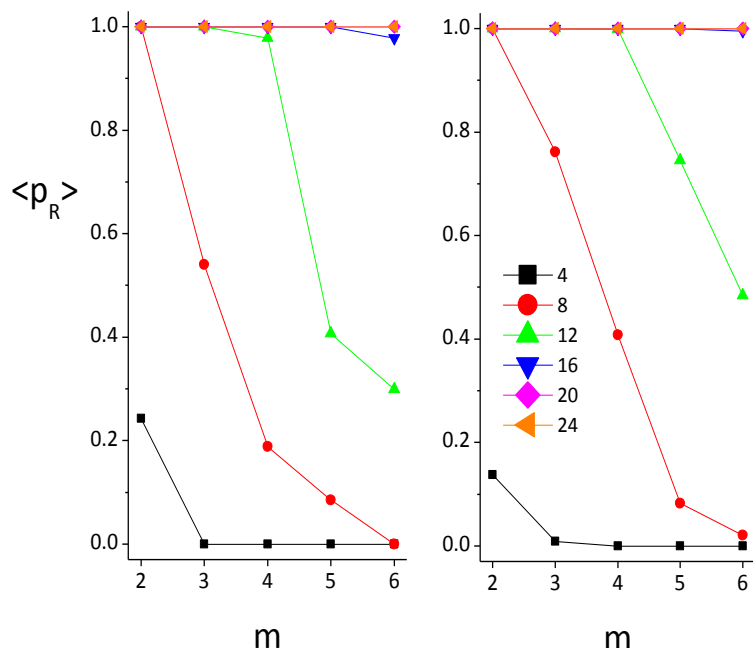


Figura 4.36: Valores promedio de  $p_R$  para la transferencia de Förster Cz(1)-Cz( $m$ ) para varios valores de  $R_0$ , y para todas las interacciones posibles entre las seis unidades monoméricas centrales de los fragmentos iso- y sindiotácticos de homopolímero de Cz.

En las Figuras 4.36 y 4.37 se muestra la dependencia de  $p_R$  y  $\kappa^2 p_R$  con  $m$  para varios valores del radio de Förster  $R_0$ . Los valores representados para ambos parámetros son el promedio, como se indicó, de todas las posibles interacciones Cz donde están involucradas las seis unidades monoméricas centrales de los fragmentos *iso*- y *sindiotáctico* del homopolímero de Cz ( $\text{CH}_3\text{-(CHCzCH}_2\text{)}_{48}\text{-H}$ ). Los resultados permiten deducir que para un supuesto  $R_0 > 20$  Å, el valor de  $\langle p_R \rangle$  es 1 para  $m \leq 6$ . Incluso para grupos Cz separados por cuatro unidades monoméricas ( $m=6$ , interacción 1-6 o AF), para todas las conformaciones analizadas de las trayectorias de DM, sus centros están localizados a distancias menores que 20 Å. La incorporación del factor orientacional, en el producto normalizado  $\kappa^2 p_R$ , no hace variar mucho los resultados, presentando la misma tendencia (Figura 4.37). Ya que el radio de Förster experimental para Cz-Cz es  $\sim 24$  Å, un grupo Cz excitado puede transferir eficientemente su energía a otro grupo Cz hasta 4 ó 5 unidades monoméricas de distancia. Considerando los fragmentos iso- y sindiotácticos, no hay diferencias significativas en los resultados para el valor experimental de  $R_0$ , como se observa en la Figura 4.36 ó 4.37.

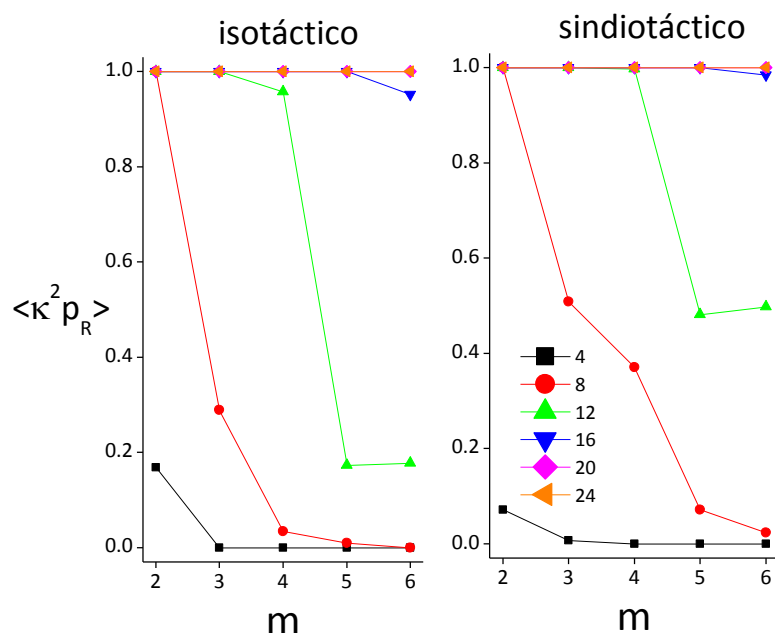


Figura 4.37: Valores promedio de  $\kappa^2 p_R$  para la transferencia de Förster Cz(1)-Cz( $m$ ) para varios valores de  $R_0$ , y para todas las interacciones posibles entre las seis unidades monoméricas centrales de los fragmentos iso- y sindiotácticos de homopolímero de Cz.

La Figura 4.38 grafica la eficiencia teórica de la transferencia ( $\Phi_{ET}$ ), en función de  $m$  para los fragmentos de homopolímero, obtenida a partir de la ecuación 2.64, asumiendo el valor del radio de Förster experimental,  $R_0=23.8$  Å. Para todos los sistemas, los valores de  $\Phi_{ET}$  son bastante altos, y decrecen ligeramente a medida que aumenta la separación entre los grupos Cz involucrados, tanto para los fragmentos iso- como sindiotáctico.

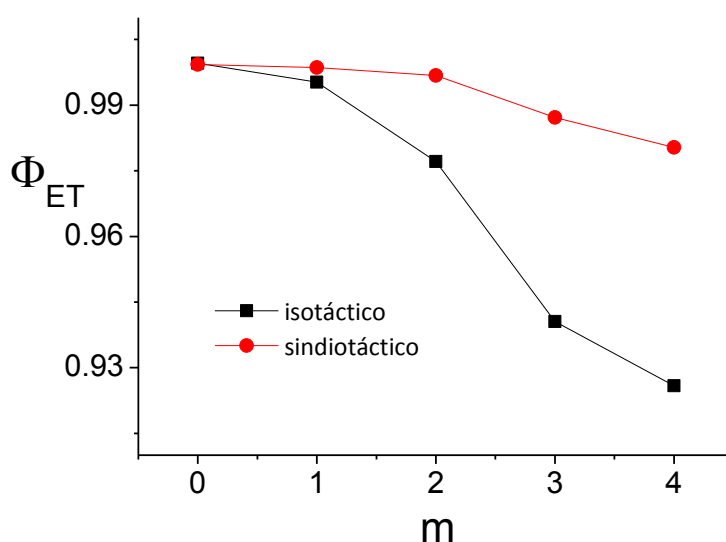


Figura 4.38: Eficiencia del proceso de transferencia de energía electrónica Cz  $\rightarrow$  Cz ( $\Phi_{ET}$ ) en función de  $m$  para el valor experimental de  $R_0$  en los fragmentos iso- y sindiotáctico de homopolímero de Cz.

La Figura 4.39 muestra los parámetros  $p_R$  y  $\kappa^2 p_R$  para los fragmentos iso- y sindiotáctico de los copolímeros  $(CH_3-(CHCzCH_2)_6-(CHtBBzCH_2)_n-(CHCzCH_2)_6-H)$  en función de  $n$  (0-5). Los resultados son muy similares a aquellos obtenidos para los fragmentos iso- y sindiotáctico del homopolímero. Cambiar un grupo Cz por otro igualmente voluminoso como el tBBz no modifica significativamente los resultados y conclusiones. Los centros de cada par de grupos Cz separados por incluso cinco unidades monoméricas de tBBz, en cualquiera de las conformaciones generadas mediante la simulación de DM, están situados a distancias menores que el radio de Förster experimental para la transferencia  $Cz \rightarrow Cz$ .

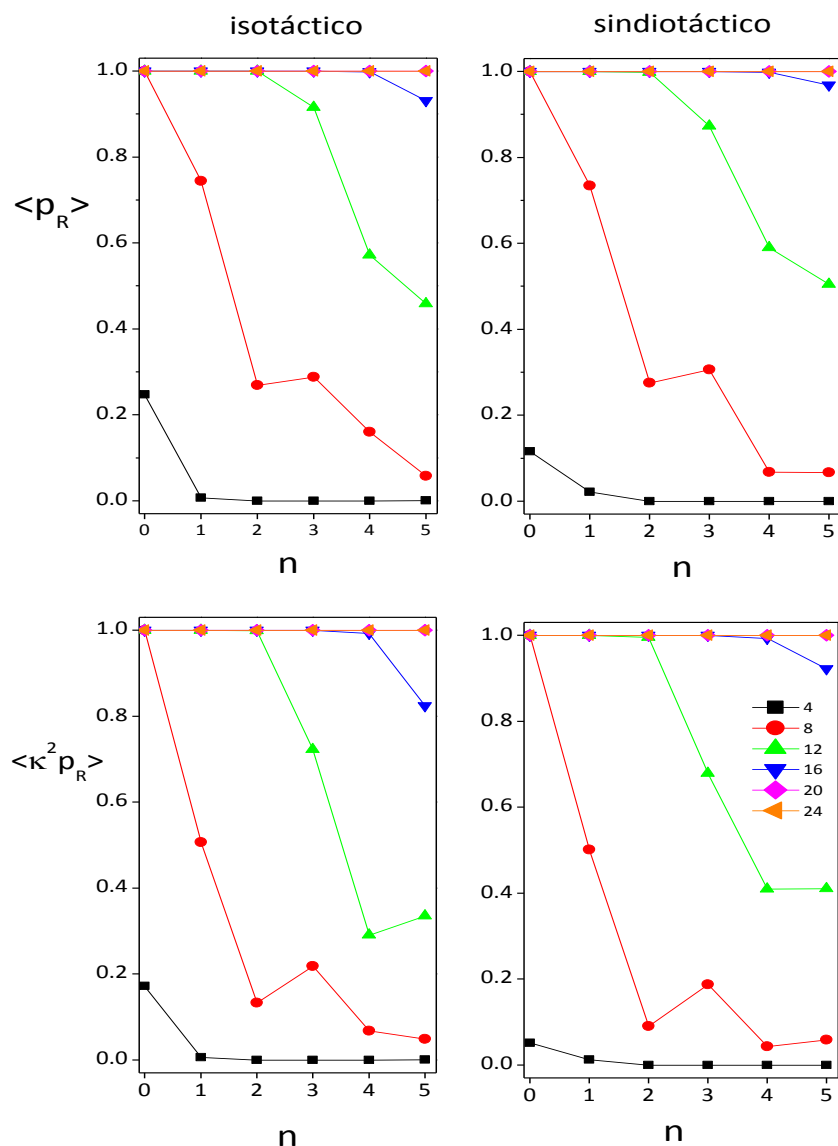


Figura 4.39: Valores promedio de  $p_R$  y  $\kappa^2 p_R$  para la transferencia de Förster  $Cz \rightarrow Cz$  para varios valores de  $R_0$ , en función de  $n$  de los fragmentos iso- y sindiotáctico de copolímero.

En la Figura 4.40 se muestra la gráfica de la eficiencia teórica de la transferencia de energía ( $\Phi_{ET}$ ) en función de  $n$  para los fragmentos de los copolímeros y asumiendo el valor experimental de  $R_0=23.8 \text{ \AA}$ .

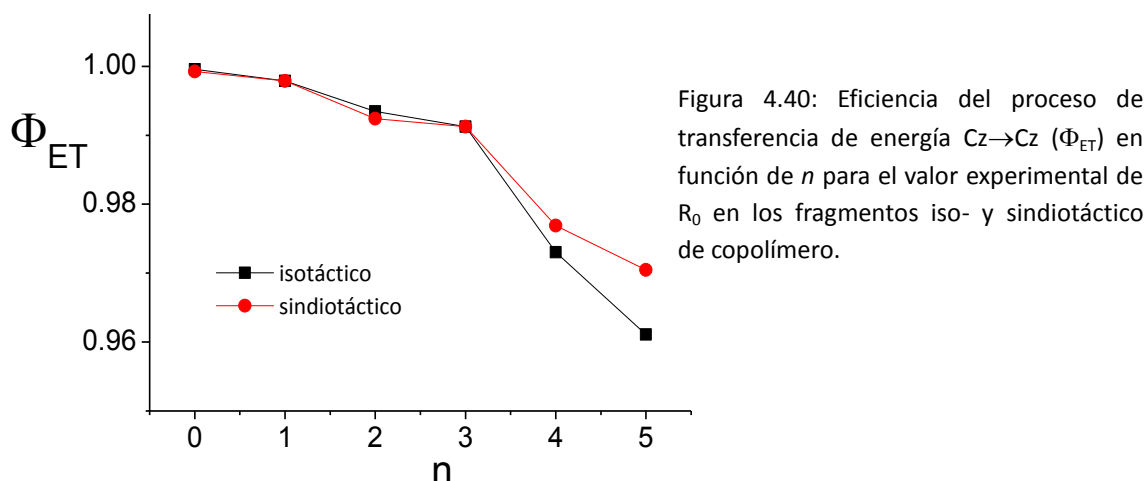


Figura 4.40: Eficiencia del proceso de transferencia de energía  $Cz \rightarrow Cz$  ( $\Phi_{ET}$ ) en función de  $n$  para el valor experimental de  $R_0$  en los fragmentos iso- y sindiotáctico de copolímero.

Para todos los sistemas, homo- y copolímeros (Figuras 4.38 y 4.40), los valores de  $\Phi_{ET}$  son bastante altos, pero disminuyen ligeramente con  $m$  o  $n$ , tanto para el fragmento iso- como sindiotáctico. Este decrecimiento es ligeramente mayor en las muestras isotácticas.

Los resultados indican que el grupo Cz puede transferir su energía de excitación muy eficientemente no sólo a cromóforos Cz que se encuentren adyacentes, sino también a otros grupos Cz localizados 4 o incluso 5 unidades alejados en la cadena, sin importar si las unidades intermedias son de Cz o tBBz.

Experimentalmente, el gran aumento en la eficiencia de la transferencia de energía intramolecular con la longitud secuencia media del comonomero Cz ( $\langle n_1 \rangle$ ), es debido al incremento en la longitud de secuencia de Cz-Cz y la posibilidad, además, de que cada Cz transfiera eficientemente su energía de excitación hasta 6 unidades de distancia (Figuras 4.33 y 4.34). La disminución en la pendiente a medida que aumenta  $\langle n_1 \rangle$  y la presencia del plató a  $\langle n_1 \rangle \approx 12$  ( $F_1 \approx 0.9$ ), es debido al hecho de que los excímeros intramoleculares, que alcanzan la mayor población a  $\langle n_1 \rangle \geq 12$ , actúan como trampas de la transferencia de energía entre grupos Cz. Sin embargo, este hecho, contrariamente a lo que se podría esperar, no hace disminuir la eficiencia de la transferencia de energía intramolecular para los copolímeros de alto contenido de Cz, como sucede en el caso de copolímeros como PVCz/MMA<sup>[29]</sup> y PVCz/St<sup>[31]</sup>.

## 4.2. Poli [(N-vinilcarbazol)-co-(4-bifenilo de vinilo)]

De manera similar a lo hecho con el copolímero poli[(N-Vinilcarbazol)-co-(4-*tert*-butilbenzoato de vinilo)], se ha abordado el estudio del copolímero poli[(N-Vinilcarbazol)-co-(4-bifenilo de vinilo)] de distintas composiciones molares de los monómeros.

### 4.2.1. Composición copolimérica

La composición de los diferentes copolímeros se determinó siguiendo el contenido de nitrógeno en las muestras. Los porcentajes en peso obtenidos por análisis elemental para cada uno de ellos se presentan en la Tabla 4.12. La composición copolimérica obtenida a partir del análisis elemental se encuentra resumida en la Tabla 4.14. Los copolímeros se denominaron, en este caso, como N#, donde el dígito # aumenta con el contenido de VCz.

ID	% C	% H	% N
N1	92.09	6.70	0.82
N2	90.65	6.84	1.23
N3	89.14	6.50	2.53
N4	89.92	6.51	3.10
N5	88.12	6.19	4.93
N6	86.91	5.99	6.64
N7	86.78	6.01	6.78
N8	86.50	5.92	6.99
N9	86.37	5.94	7.19

Tabla 4.12: Contenidos (%) de C, H y N obtenidos por análisis elemental en las muestras de copolímeros sintetizados

Las razones de reactividad de VCz ( $r_1$ ) y VBPh ( $r_2$ ), obtenidas de la misma forma que en los copolímeros anteriores, se pueden ver en la Tabla 4.13.

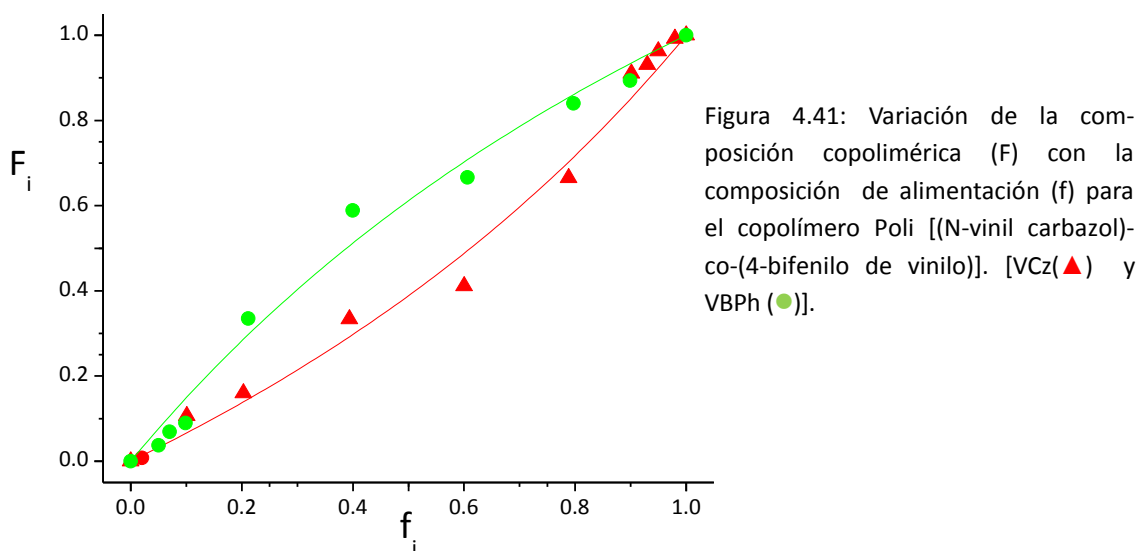
Método	N-Vinil carbazol	4-bifenilo de vinilo
Fineman-Ross	$r_1 = 0.91 \pm 2.7$	$r_2 = 1.43 \pm 2.6$
Kelen-Tüdös	$r_1 = 0.86 \pm 0.23$	$r_2 = 1.50 \pm 0.53$
Ecuación de copolimerización	$r_1 = 0.64 \pm 0.14$	$r_2 = 1.59 \pm 0.39$

Tabla 4.13: Razones de reactividad de VCz ( $r_1$ ) y VBPh ( $r_2$ ) obtenidas por los métodos de Fineman-Ross, Kelen-Tüdös y por ajuste no lineal de la ecuación de copolimerización



El error experimental afecta de manera más acusada el cálculo de las razones de reactividad en caso de utilizar el método de Fineman-Ross. Como se puede ver en la Tabla 4.11, para estos copolímeros el error en los valores obtenidos por el método de Fineman-Ross es bastante mayor que en aquéllos obtenidos por los métodos de Kelen-Tüdös y por ajuste no lineal de la ecuación de copolimerización, por lo que no han sido tenidos en cuenta en el resto del trabajo. La precisión de la determinación experimental de las razones de reactividad monomérica depende del diseño del experimento y de la técnica utilizada para analizar los datos. El análisis no lineal a partir de la ecuación de copolimerización es un método más preciso, desde el punto de vista estadístico, que los otros métodos utilizados comúnmente, por lo que hemos utilizado los valores que se deducen de este ajuste.

Al igual que en el caso anterior, los valores de las razones de reactividad muestran una tendencia a una distribución al azar con  $r_1 r_2 = 1.02 \pm 0.41$ . En la Figura 4.41 se pueden ver los puntos experimentales y el ajuste de estos a la ecuación de copolimerización.



La longitud de secuencia media de cada uno de los monómeros,  $\langle n_i \rangle$ , en las cadenas de cada copolímero, obtenidos a partir de las ecuaciones 4.1 y 4.2, y utilizando las razones obtenidas por el ajuste no lineal de la ecuación de copolimerización, se resumen en la Tabla 4.14.

Tabla 4.14: Fracción molar en la mezcla inicial ( $f$ ), en el copolímero ( $F$ ) y longitud de secuencia media ( $\langle n_x \rangle$ ). (1= Cz, 2= BPh)

N#	$f_1$	$F_1$	$f_2$	$F_2$	$\langle n_1 \rangle$	$\langle n_2 \rangle$
N0 (PVBPh)	0	0	1	1	0	$\infty$
N1	0.10	0.11	0.90	0.89	1.89	8.67
N2	0.20	0.16	0.80	0.84	1.40	6.09
N3	0.39	0.33	0.61	0.67	1.72	2.86
N4	0.60	0.41	0.40	0.59	1.43	2.82
N5	0.79	0.67	0.21	0.33	2.89	1.68
N6	0.90	0.91	0.10	0.09	11.90	0.67
N7	0.93	0.93	0.07	0.07	14.88	0.72
N8	0.95	0.96	0.05	0.04	26.01	0.55
N9	0.98	0.99	0.02	0.01	102.21	0.33
N10(PVCz)	1	1	0	0	$\infty$	0

#### 4.2.2. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

En la Figura 4.42 se representan los termogramas para los copolímeros, se puede observar que, al igual que en el caso del copolímero poli[(N-vinilcarbazol)-co-(4-*tert*-butilbenzoato de vinilo)], la temperatura de transición vítrea obtenida es más cercana a aquella del monómero que se encuentra en mayor proporción.

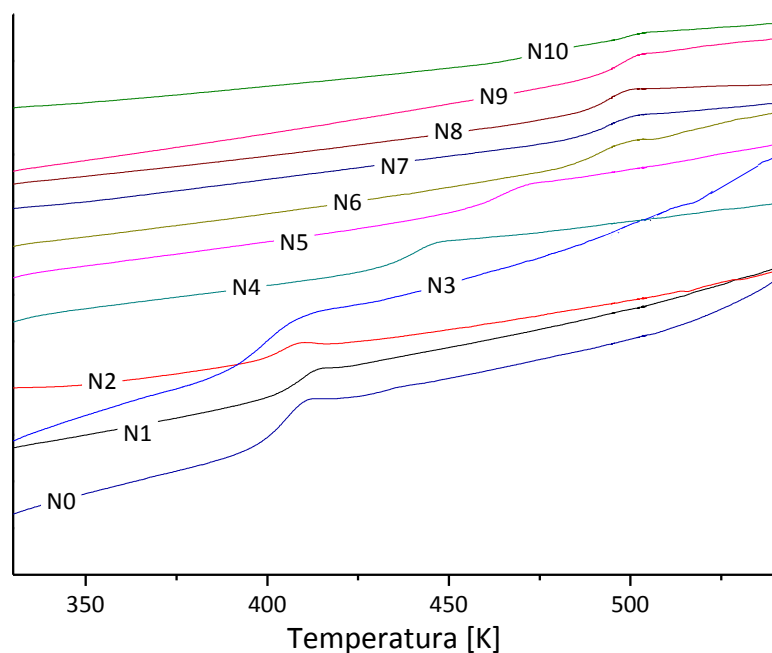


Figura 4.42: Termogramas obtenidos por DSC de los copolímeros Poli [(N-vinil carbazol)-co-(4-bifenilo de vinilo)].

Los resultados obtenidos para las temperaturas de transición vítrea, se presentan en la Tabla 4.15.

	$T_g$ [K]	$w_{VBPh}$
N0	402.5	1
N1	408.4	0.89
N2	403.8	0.79
N3	394.2	0.59
N4	439.5	0.38
N5	464.2	0.20
N6	491.4	0.09
N7	493.9	0.07
N8	493.5	0.05
N9	495.7	0.02
N10	499.8	0

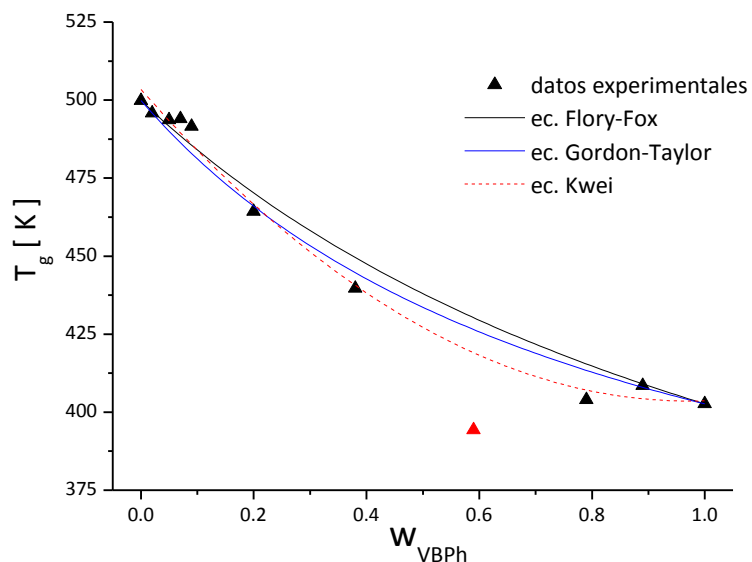
Tabla 4. 15: Temperaturas de transición vítrea de los copolímeros sintetizados. Donde  $w_{VBPh}$  es la fracción en peso del monómero 4-bifenilo de vinilo.

El valor de  $T_g$  para el homopolímero PVBPh es alto (402 K), aunque algo menor a la  $T_g$  de PVCz (499.8 K), debido a la voluminosidad del grupo BPh y a posibles interacciones  $\pi$ - $\pi$ . Se observa que los valores de  $T_g$  de los copolímeros aumentan a medida que aumenta el número de unidades de Cz en la cadena, con excepción del copolímero N3.

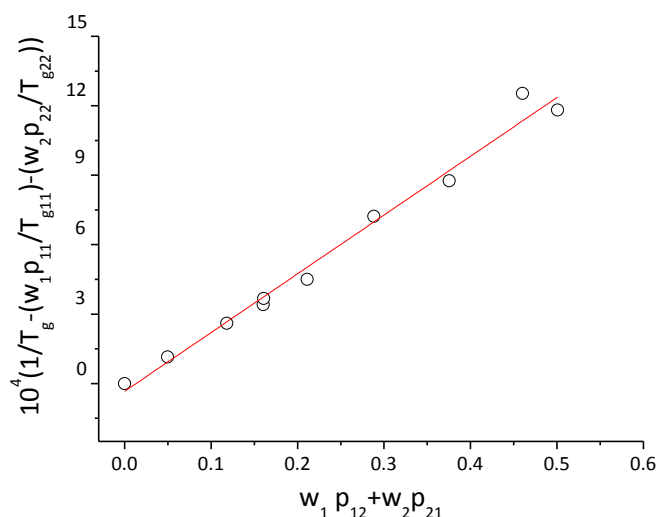
El ajuste de los resultados obtenidos a las ecuaciones de Flory-Fox y Gordon-Taylor (Figura 4.43) no es demasiado bueno, posiblemente debido a las interacciones presentes. Para comprobar esto último se utilizó la ecuación de Kwei<sup>[138]</sup>, que es idéntica a la ecuación de Gordon-Taylor cuando  $q=0$ :

$$T_g = \frac{w_1 T_{g,1} + k w_2 T_{g,2}}{w_1 + k w_2} + q w_1 w_2 \quad (4.4)$$

donde  $T_{g,1}$  y  $T_{g,2}$  son las  $T_g$  correspondientes a los homopolímeros y  $w_x$ , la fracción en peso.  $k$  y  $q$  son las constantes de ajuste. Se ha asociado a la constante  $q$  con la fuerza de las interacciones intermoleculares<sup>[139]</sup>. El ajuste utilizando esta ecuación es mejor que con las anteriores, lo que podría probar la existencia de interacciones intermoleculares en los copolímeros con mayor cantidad de grupos BPh.



La ecuación Johnston (ec. 3.3) también se ajusta bien a los datos experimentales (Figura 4.44), proporcionando la pendiente una  $T_{g,12}$  de 434.8 K.



Se observa que a partir de N6 los polímeros poseen unas  $T_g$  muy similares, esto puede deberse a que el valor  $\langle n_1 \rangle$  en estos copolímeros aumenta a más de 10 unidades (Tabla 4.14), variando entre 11 y 102, lo que explicaría que la  $T_g$  de estos copolímeros se encuentre más cercana a la del homopolímero de VCz (N10). Una representación de  $T_g$  vs  $\langle n_1 \rangle$  (Figura 4.45) muestra un incremento monótono de la  $T_g$  hasta aproximadamente N7, a partir del cual  $T_g$  se mantiene casi constante.

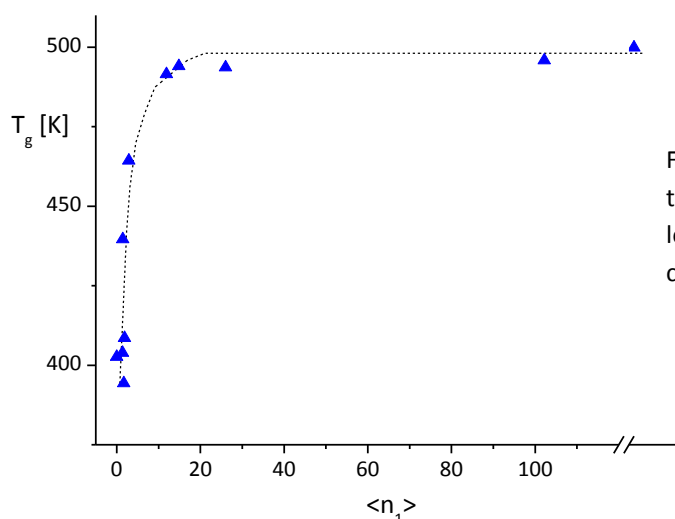


Figura 4.45: Representación de las temperaturas de transición vítrea frente la longitud media de secuencia ( $\langle n_1 \rangle$ ) de los copolímeros.

### 4.2.3. Cromatografía de Exclusión por Tamaños (SEC)

#### 4.2.3.1. Cromatogramas

Los cromatogramas obtenidos para estos copolímeros se pueden ver en las Figuras 4.46 y 4.47. Se puede observar que, tanto en THF como en tolueno, el PVBPh (N0) presenta una señal de RI bimodal, con un hombro a bajo volumen de elución, similar a la descrita en la bibliografía para este polímero en tolueno<sup>[140]</sup>. En los copolímeros, la incorporación de grupos VCz desplaza los cromatogramas a menor volumen de elución. Esto puede ser debido a que en las polimerizaciones se obtuvieron cadenas de polímero con mayor peso molecular y/o mayor tamaño. Mientras que los copolímeros con mayor proporción de grupos VCz (a partir de N5) presentan cromatogramas unimodales muy similares en THF y tolueno, los copolímeros con mayor contenido en VBPh, de N1 a N4, muestran cromatogramas diferentes en ambos disolventes. En tolueno (Fig. 4.46), se observa un pico principal cuyo máximo se va desplazando hacia menor volumen de elución a medida que disminuye la cantidad de grupos VBPh (es decir de N1 a N4). También aparece un hombro a volúmenes de elución altos cuya intensidad disminuye a medida que decrece el contenido de VBPh, para desaparecer totalmente en los copolímeros con un mayor contenido de unidades de VCz (N4-N9). En THF (Fig. 4.47), los copolímeros con mayor contenido en grupos VBPh también presentan señales bimodales, sin embargo se aprecia una variación en las intensidades. Así, los copolímeros de N1 a N3 tienen una señal de máxima intensidad a alto volumen de elución y un hombro a bajo volumen de elución mientras que, a partir de N4, las intensidades de la señal principal y el hombro se invierten.

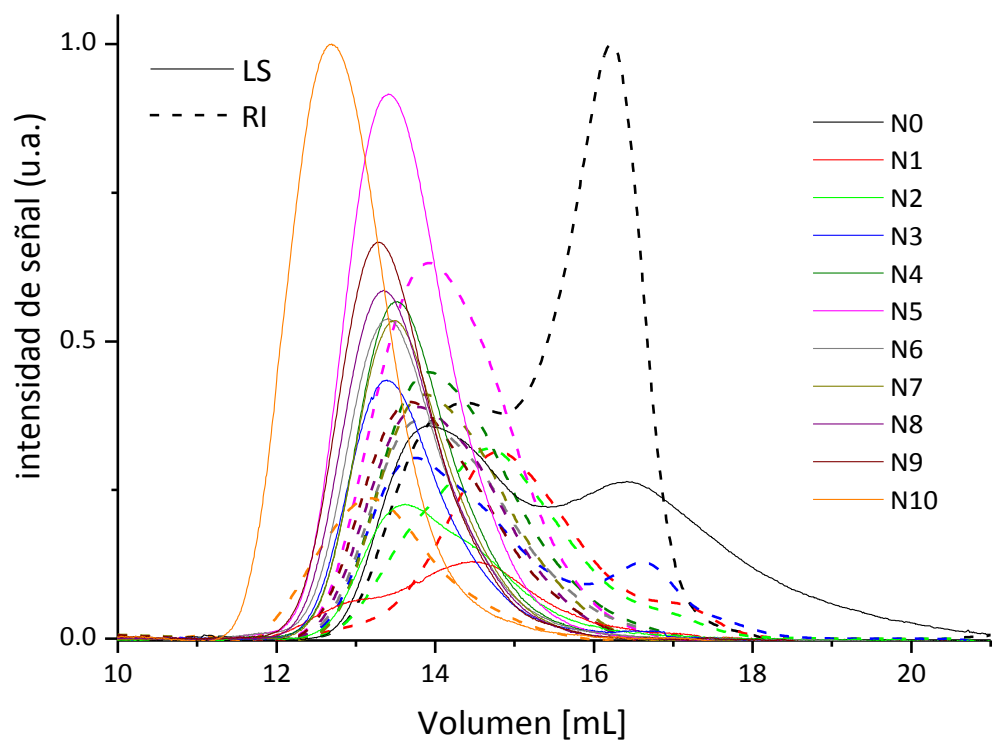


Figura 4. 46: Señal RI de los cromatogramas de los copolímeros en tolueno.

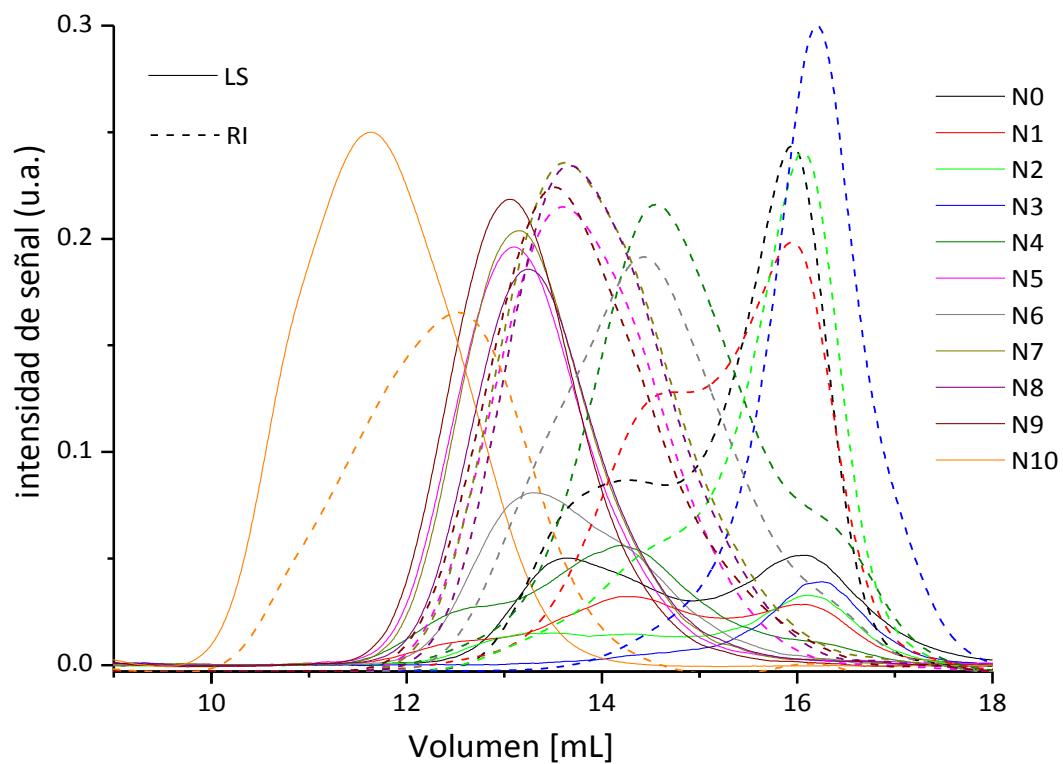


Figura 4. 47: Señal RI de los Cromatogramas de los copolímeros en THF.

#### 4.2.3.2. Pesos moleculares y distribuciones de peso molecular

Los valores del incremento del índice de refracción con la concentración,  $dn/dc$ , calculados, a partir de los homopolímeros, utilizando la ecuación del copolímero (Ec. 3.4) se pueden ver en la Tabla 4.16. Para comprobar la validez de estos valores, se determinaron experimentalmente los  $dn/dc$  de los copolímeros N2 y N5 en THF, y de N4 en TOL, obteniéndose valores de 0.159, 0.234 y 0.136 mL/g respectivamente, que son muy cercanos a aquellos deducidos por la ecuación 3.4.

Tabla 4.16: Fracción en peso de BPh ( $w_{BPh}$ ),  $dn/dc$ , pesos moleculares promedio ( $M_w$ ), polidispersidades ( $M_w/M_n$ ) y parámetro  $q$  (en THF para N4 y N6, y en TOL para el resto de los polímeros).

N#	$w_{BPh}$	TOL			THF			$q$
		$dn/dc$ [mL/g]	$10^{-4} M_w$	$M_w/M_n$	$dn/dc$ [mL/g]	$10^{-4} M_w$	$M_w/M_n$	
N0	1	0.114	7.28	1.27	0.132	8.81	1.28	0.57 <sup>a</sup>
N1	0.89	0.118	6.24	2.32	0.145	7.29	1.58	0.56
N2	0.79	0.122	7.57	2.39	0.158	8.14	1.53	0.53
N3	0.59	0.129	10.59	3.86	0.182	8.35	1.02	0.33
N4	0.38	0.136	11.63	2.02	0.207	10.83	3.13	0,31
N5	0.20	0.143	12.89	1.89	0.229	10.54	2.60	0.34
N6	0.09	0.147	11.36	2.16	0.242	11.22	2.35	0,33
N7	0.07	0.148	10.86	1.72	0.245	11.52	2.20	0.37
N8	0.05	0.148	11.02	1.53	0.247	12.17	2.09	0.47
N9	0.02	0.149	14.37	1.94	0.251	12.65	2.62	0.27
N10	0	0.150	36.08	1.80	0.253	42.78	1.95	0.38 <sup>[47]</sup>

<sup>a</sup> Calculado a partir del valor del exponente  $a$  de Mark Houwink<sup>[140]</sup>

La señal de uno de los detectores de difusión de luz (90°) junto la dependencia del peso molecular con el volumen de elusión para los polímeros se muestra en las Figuras 4.48 y 4.49. La linealidad obtenida para los pesos moleculares indica una buena separación cromatográfica para casi todos los copolímeros. Los pesos moleculares promedios y las polidispersidades obtenidas se resumen en la Tabla 4.16.

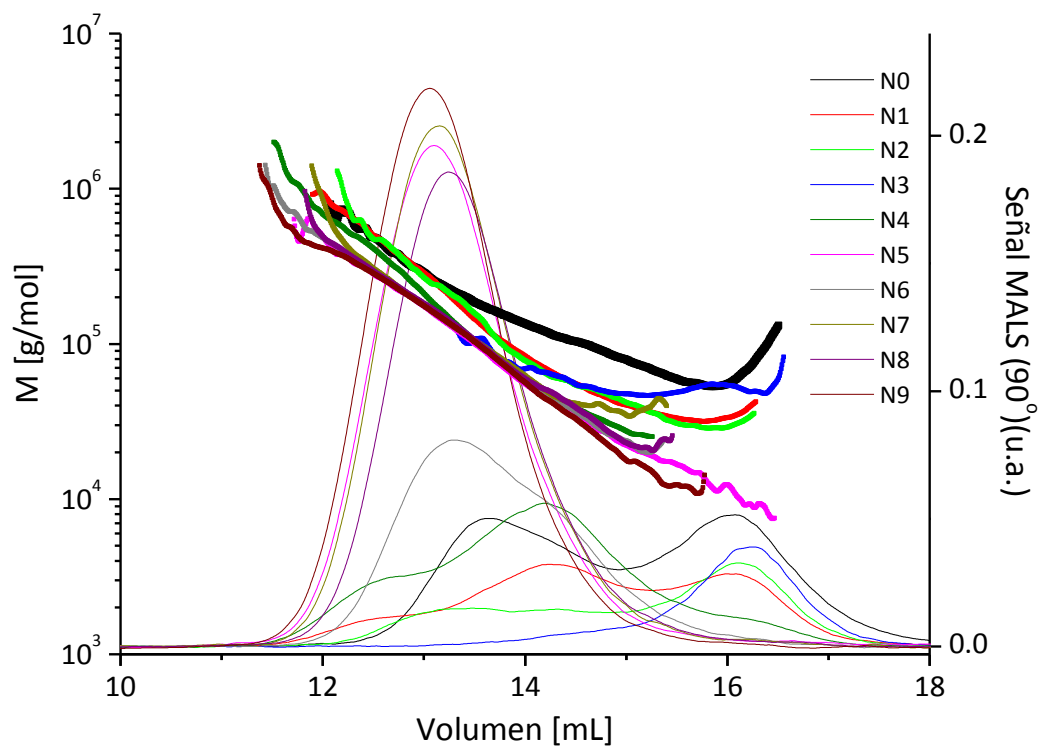


Figura 4.48: Dependencia del peso molecular con el volumen de elución en THF.

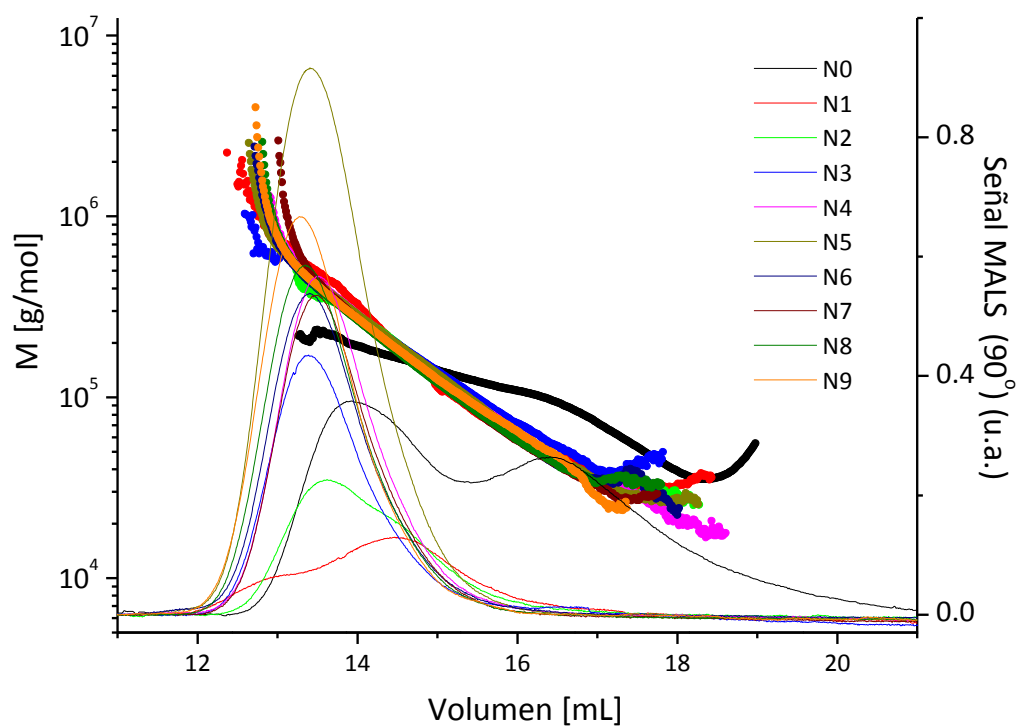


Figura 4.49: Dependencia del peso molecular con el volumen de elución en tolueno.



La Figura 4.50 muestra la distribución de pesos moleculares de los copolímeros en tolueno, la que es muy similar a lo largo del cromatograma. Los valores obtenidos de peso molecular para todos los copolímeros son muy similares en ambos disolventes, como se ve en la Tabla 4.16.

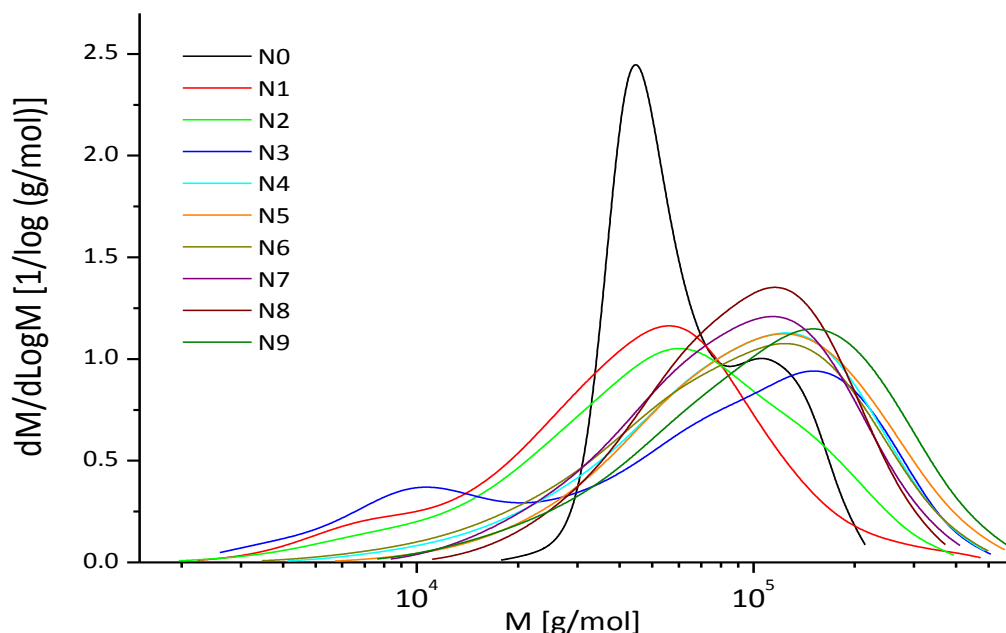


Figura 4.50: Distribuciones de peso molecular de los copolímeros en tolueno.

#### 4.2.3.3. Dimensiones y leyes de escala

Las Figuras 4.51 y 4.52 muestran el radio de giro en función del volumen de elución en tolueno y en THF respectivamente. Ya que el polímero debe tener un tamaño mayor que  $\lambda/20$  para poder observar la dependencia angular, se observa que la precisión de los valores obtenidos disminuye más rápidamente que la del peso molecular a medida que aumenta el volumen de elución. En THF la precisión del radio de giro es bastante mala, por lo que no fue posible obtener la ley de escala para todos los copolímeros en este disolvente.

La Figura 4.53 muestra la ley de escala aplicada a N5 y los valores obtenidos de  $q$  para los copolímeros se encuentran en la Tabla 4.16. No fue posible obtener la ley de escala para el

homopolímero de VBPh debido a la mala separación cromatográfica en TOL. Sin embargo, es posible calcular su valor a partir del valor del exponente  $a$  de la ley de Mark-Houwink ( $[\eta]=M^a$ )<sup>[140]</sup>. Heller y Moacanin han medido la viscosidad intrínseca para PVBPh de distintos grados de polimerización en tolueno<sup>[140]</sup>; de sus resultados se obtiene un valor de 0.7 para el exponente  $a$  de la ley de Mark-Houwink que corresponde a  $q=0.57$  para este polímero en ese disolvente. En este cálculo se tiene en cuenta que el producto viscosidad intrínseca por peso molecular es el volumen hidrodinámico que a su vez es proporcional al radio de giro al cubo y por lo tanto,  $a=3q-1$ .

Los copolímeros N1 y N2, con mayor contenido de VBPh, presentan valores de  $q$  mayores que 0.5, igual que el PVBPh, lo que corresponde a polímeros en un buen disolvente. A medida que el contenido de Cz aumenta, el valor de  $q$  disminuye y se acerca al valor obtenido para el homopolímero de VCz (N10) 0.38<sup>[47]</sup>, propio de un polímero por debajo de condiciones  $\theta$ . En THF se logró obtener el valor de  $q$  para los copolímeros N4 y N6, que siguen la misma tendencia de los valores obtenidos en TOL.

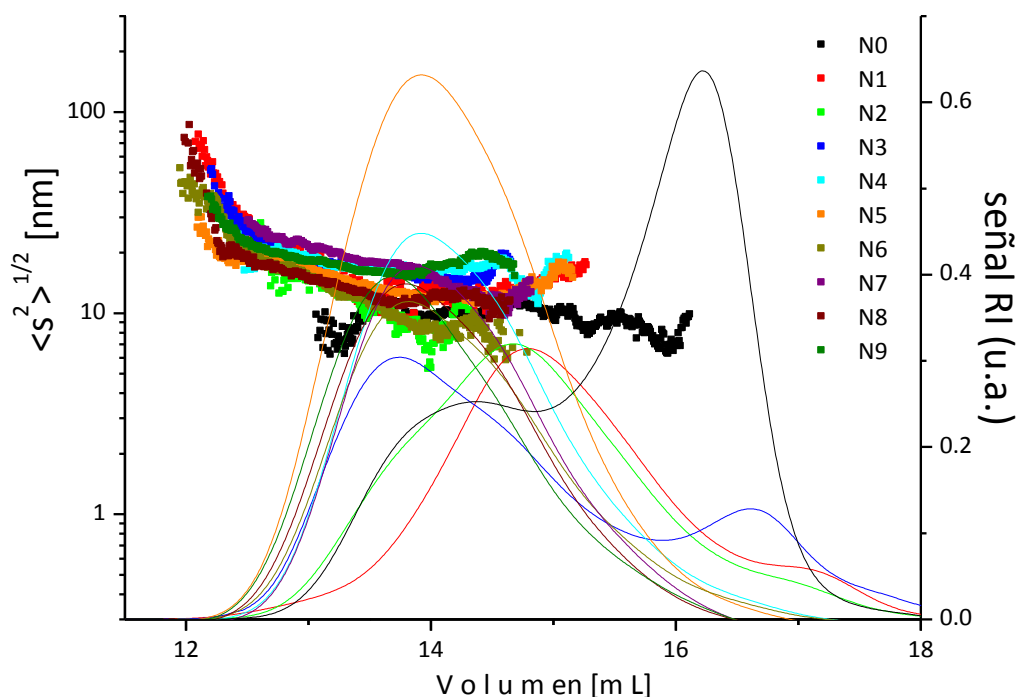


Figura 4.51: Variación del radio de giro con el volumen de elución junto con la señal de RI de los copolímeros en TOL.

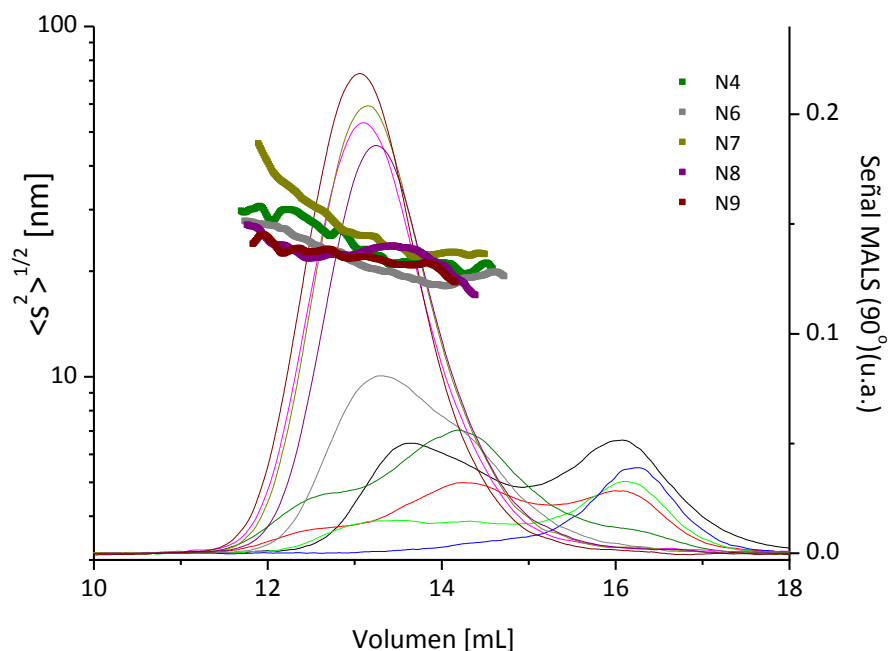


Figura 4.52: Variación del radio de giro con el volumen de elución junto con una señal MALS ( $90^\circ$ ) de los copolímeros en THF.

Ya que los copolímeros N1 y N2 se encuentran en un buen disolvente es posible extrapolar a las dimensiones sin perturbar usando la extrapolación de Fixman<sup>[51]</sup>. Ésta proporciona valores de ordenada ( $\langle s^2 \rangle / M$ ) de  $4.9 \times 10^{-4} \text{ nm}^2 \text{ mol}^{-1}$  para N1 y  $6.3 \times 10^{-4} \text{ nm}^2 \text{ mol}^{-1}$  para N2, mientras que las relaciones características ( $C_N^{[50]}$ ) calculadas fueron 11.26 y 14.53 respectivamente. La Figura 4.54 representa las extrapolaciones a condiciones sin perturbar (Ec. 2.26) para N1 y N2 en tolueno.

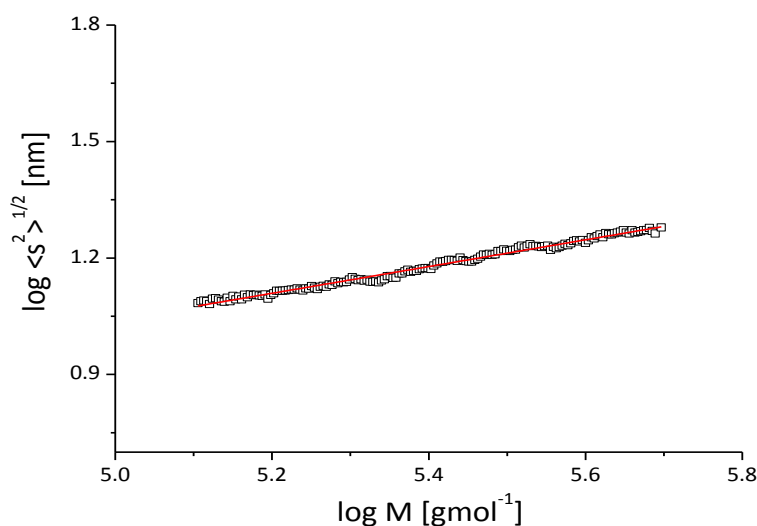


Figura 4.53: Ley de escala para N5 en tolueno.

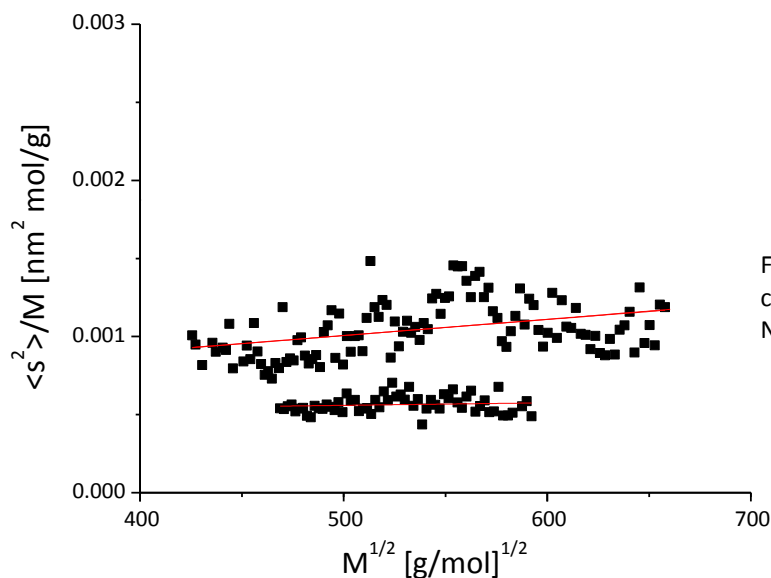


Figura 4.54: Extrapolación a condiciones sin perturbar para N1 y N2 en TOL.

#### 4.2.4. Medidas de Fluorescencia

##### 4.2.4.1. Medidas de ultravioleta-visible (UV-vis)

Las Figuras 4.55 y 4.56 muestran los espectros de absorción de los copolímeros, compuestos modelo y homopolímeros en THF a 25°C, en el intervalo de 220-400 nm. El espectro de EtCz presenta bandas centradas alrededor de 230, 260 y 294 nm, así como algunas de menor intensidad cercanas a 330 y 345 nm. Como se indicó anteriormente, las bandas localizadas a 345 y 294 nm (bandas  $^1L_b$  y  $^1L_a$ ) corresponden la transición desde el estado basal del Cz hasta el primer y segundo estado singlete excitado respectivamente. Para estas transiciones electrónicas, ambos osciladores se encuentran en el plano del sistema de anillos del grupo Cz y perpendiculares entre sí. Los espectros en otros disolventes muestran un comportamiento similar. El compuesto modelo BPh exhibe una banda intensa cuyo máximo está localizado a 250nm y se extiende hasta 300nm. Los homopolímeros N0 y N10 presentan bandas similares a las de sus compuestos modelo. Todos los copolímeros muestran las bandas del grupo Cz, mientras que las bandas del BPh son más distinguibles en N1 y N2 y difícilmente apreciables en los espectros del resto de los copolímeros.

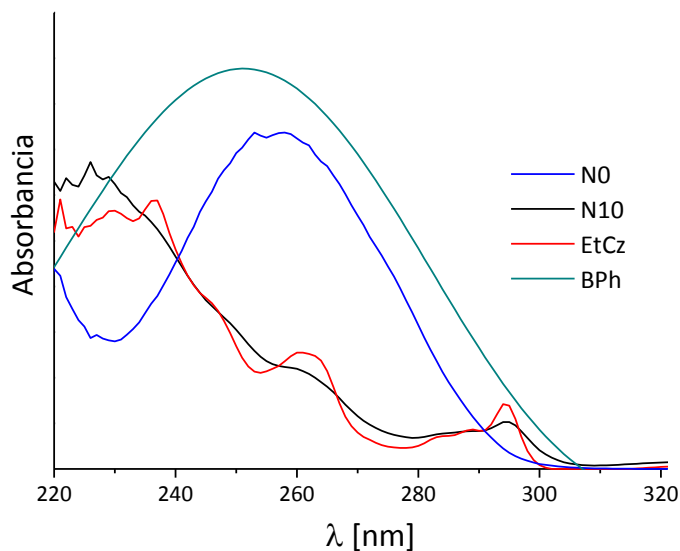


Figura 4.55: Espectros de absorción de los compuestos modelo BPh y EtCz y los homopolímeros correspondientes en THF a 25 °C.

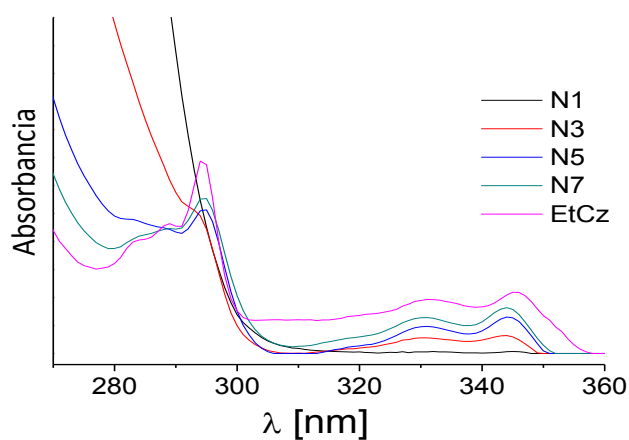


Figura 4.56: Espectros de varios copolímeros y del compuesto modelo EtCz en THF a 25 °C.

#### 4.2.4.2. Medidas en estado estacionario

##### a) Espectros de Excitación

En la Figura 4.57 se muestran los espectros de excitación de algunas de las muestras en THF a 25°C, recogiendo la emisión a 375 nm. Los espectros en los otros disolventes (TOL, MMA, PMMA), muestran características similares a aquellos realizados en THF. Las bandas se encuentran en longitudes de onda muy similares a aquellas observadas en los espectros de absorción, con máximos en 294, 330 y 345 nm.

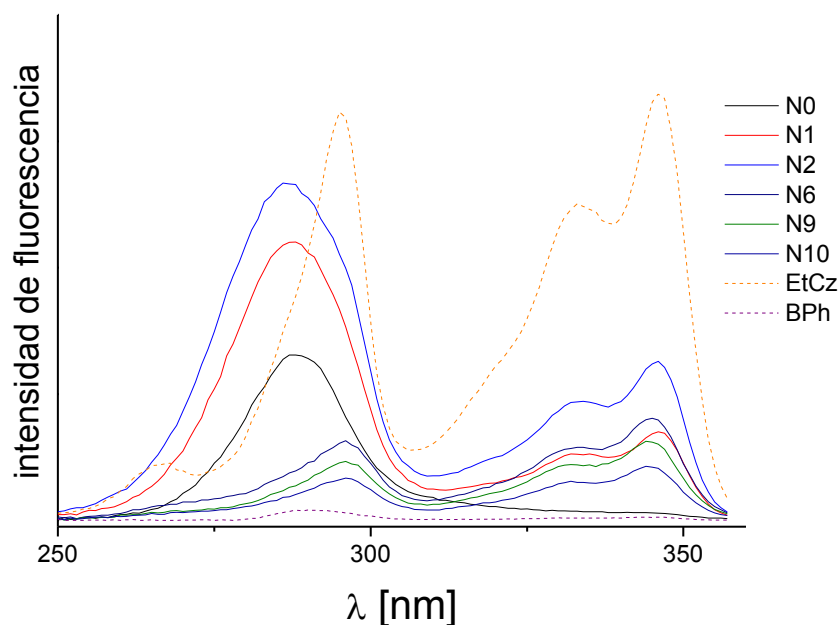


Figura 4. 57: Espectros de excitación de los copolímeros en THF a 25°C.

#### b) Espectros de emisión

Los espectros de emisión se realizaron en THF, TOL y MMA a 25°C y en una matriz sólida de PMMA a temperatura ambiente. Las muestras fueron excitadas a 294 nm, excitación directa del grupo Cz y a 257 nm, donde tanto el grupo Cz como el BPh son excitados. La emisión fue recogida en los intervalos 330-500 nm y 290-500 nm respectivamente. La normalización de los espectros se realizó sobre la banda del monómero EtCz (351 nm aproximadamente).

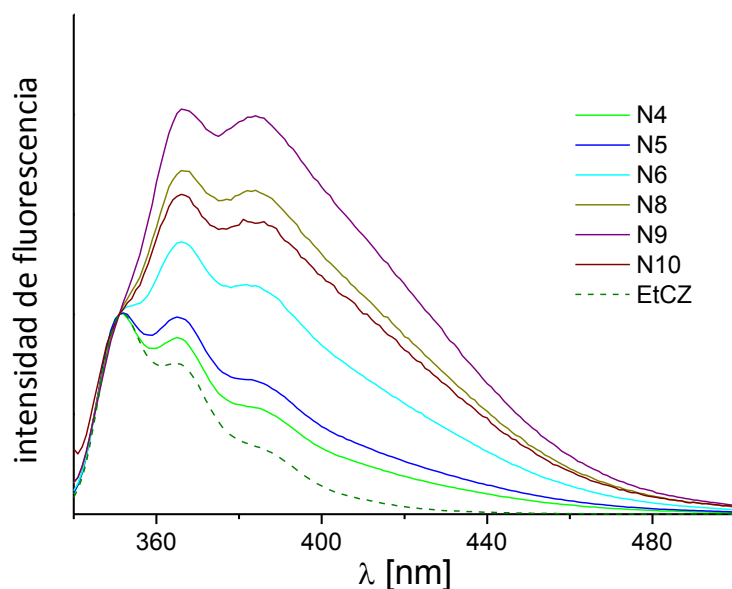


Figura 4.58: Espectro de emisión del EtCz, VCz (N10) y varios copolímeros en disolución diluida de PMMA a 25°C, excitando a 294 nm.

La Figura 4.58 muestra los espectros de emisión de los copolímeros en la matriz sólida de PMMA, excitando a 294 nm. Los espectros de los copolímeros presentan las mismas características en todos los disolventes, con algunas diferencias en la intensidad de las señales. Los polímeros exhiben la típica banda monomérica debida a la emisión del grupo Cz que se expande hacia la región del rojo, más notoria a medida que aumenta el contenido de Cz. Como en los copolímeros anteriores, este ensanchamiento es atribuido a la emisión del excímero intramolecular de Cz, ya que las medidas se realizaron en disoluciones diluidas y a una longitud de onda donde sólo se excita al grupo Cz. El máximo de este ensanchamiento está localizado alrededor de 375nm, dependiendo su posición ligeramente de la composición del copolímero y el disolvente usado. En general se observa un gran aumento en la intensidad al aumentar el contenido de Cz, hasta llegar a mantenerse casi constante o disminuir este aumento a partir de N7-N8 aproximadamente. De acuerdo a la Tabla 4.14, los miembros de la serie desde N7 hasta N10, tienen una longitud de secuencia media de Cz y BPh de  $\langle n_1 \rangle \geq 15$  y  $\langle n_2 \rangle < 1$  respectivamente, lo que quiere decir que apenas contienen unidades BPh (fracción en peso de Cz superior al 93%), pareciéndose al homopolímero N10.

Los espectros de emisión de algunos copolímeros en THF y TOL excitando a 257 nm se muestran en las Figuras 4.59 y 4.60. A esta longitud de onda se excita tanto al grupo BPh como al grupo Cz, sin embargo las bandas debido a la emisión de BPh, que deberían aparecer alrededor de 310-320 nm en estos disolventes, se observan sólo en los primeros copolímeros de la serie, aquellos con mayor contenido de VBPh. Esto indicaría que la excitación del grupo BPh es seguida por una transferencia de energía hacia los grupos Cz altamente eficiente. Esto puede significar que los grupos BPh pueden actuar como fotosensibilizadores en el proceso de fotoconducción de estos polímeros.

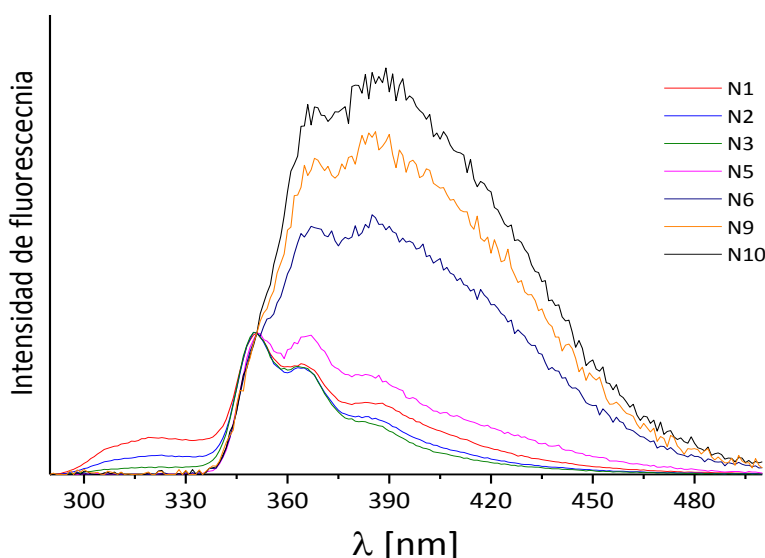


Figura 4.59: Espectro de emisión del EtCz, VCz (N10) y varios copolímeros en disolución diluida de THF a 25°C, excitando a 257 nm

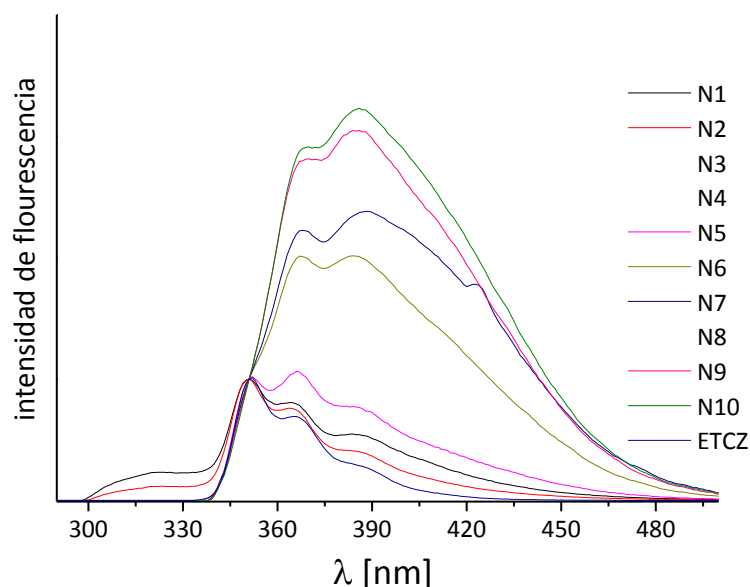


Figura 4.60: Espectro de emisión del EtCz, VCz (N10) y varios copolímeros en disolución diluída de tolueno a 25°C excitando a 257 nm

### c) Formación de excímeros

La Figura 4.61 muestra la variación corregida de la razón de intensidades de excímero a monómero,  $I_D/I_m$ , calculada usando la ecuación 4.3, para los copolímeros en THF, TOL, MMA y PMMA, utilizando 375 y 420 nm como las longitudes de onda exciméricas (longitudes de onda que corresponden a los excímeros de alta y baja energía respectivamente). Los valores se pueden ver en la Tabla 4.17. En todos los disolventes utilizados, a ambas longitudes de onda, se observa un incremento monótono de  $I_D/I_m$  a medida que aumenta  $\langle n_1 \rangle$ , hasta llegar a un valor casi constante o un incremento menor para valores de  $\langle n_1 \rangle \geq 15-25$  correspondiente a los últimos miembros de la serie de copolímeros.

Al igual que en la serie de copolímeros anterior, el hecho de que  $I_D/I_m$  sea siempre mayor a 375 nm que a 425 nm podría indicar que el excímero de alta energía predomina sobre el de baja energía, donde se necesita un solapamiento total de los 3 anillos en la interacción Cz-Cz.



Tabla 4.17: Relaciones  $I_D/I_M$  utilizando una longitud de onda de excitación de 294 nm. y de emisión de 375 y 420 nm a 25°C. Parámetro F definido como  $(I_D/I_M)_{420}/(I_D/I_M)_{375}$

	THF			TOLUENO			MMA			PMMA		
$\lambda$	375	420	F	375	420	F	375	420	F	375	420	F
N0	0.91	1.35	1.07	1.39	1.41	1.02	0.96	0.85	0.88	0.76	0.60	1.04
N1	0.13	0.07	10.69	0.09	0.14	1.57	0.01	0.11	12.99	0.25	0.05	0.61
N2	0.09	0.06	8.10	0.07	0.06	3,79	0.04	0.10	8.19	0.12	0.02	0.42
N3	0.10	0.08	1.77	0.05	0.07	1.38	0.03	0.08	2.65	0.07	0.04	0.53
N4	0.19	0.20	1.06	0.22	0.20	0.91	0.15	0.17	1.13	0.09	0.08	0.80
N5	0.26	0.46	0.94	0.57	0.46	0.81	0.28	0.25	0.89	0.12	0.11	0.72
N6	0.55	1.34	0.93	1.55	1.21	0.78	0.71	0.52	0.74	0.35	0.38	0.70
N7	0.70	1.30	0.90	1.65	1.51	0.91	0.88	0.67	0.77	0.54	0.47	0.74
N8	0.89	1.67	0.92	2.13	1.47	0.69	1.14	0.87	0.76	0.64	0.71	0.74
N9	1.15	1.92	0.91	2.23	1.77	0.79	1.50	1.14	0.76	0.95	0.83	0.75
N10	0.82	1.96	0.92	2.40	2.01	0.84	0.99	0.80	0.80	0.76	0.51	0.78

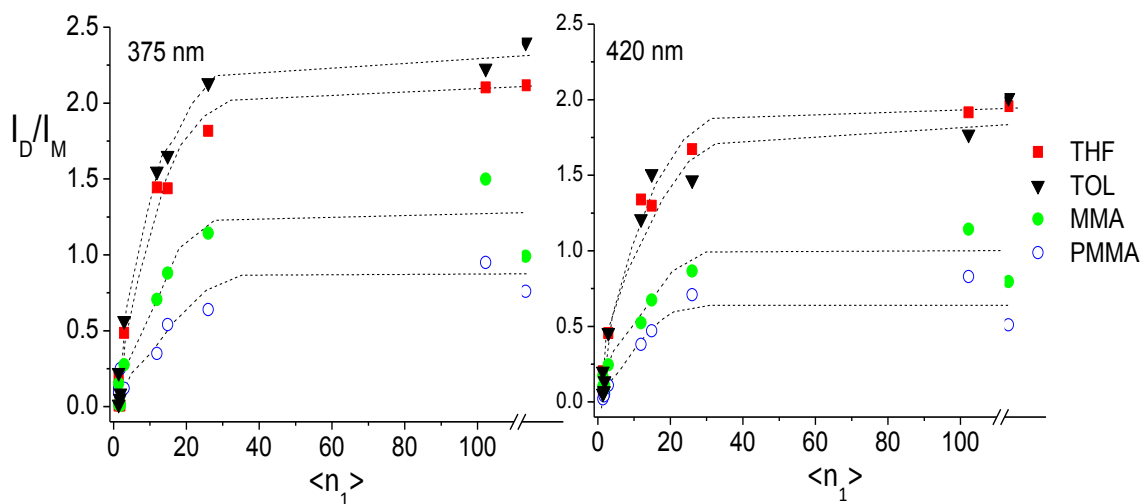


Figura 4.61: Representación de la relación  $(I_D/I_M)$  frente a la longitud de secuencia media de unidades carbazol a 25 °C.

El parámetro F, definido como  $(I_{E,420}/I_m)/(I_{E,375}/I_m)$ , se representa frente a  $\langle n_1 \rangle$  en la Figura 4.62. Este parámetro aumenta con el contenido de Cz. La cantidad relativa de excímero de baja energía aumenta con la longitud de las secuencias Cz-Cz porque, al igual que ocurría en

la serie previa de copolímeros estudiados, la interacción entre unidades Cz adyacentes es la que más debe contribuir a poblar los excímeros de baja energía por solapamiento total de anillos Cz. La cantidad de excímero intramolecular disminuye en PMMA, es decir, con el aumento en la rigidez del medio. La disminución en la dinámica de la cadena del polímero, inhibe una de las contribuciones más importantes de poblar los excímeros intramoleculares, como en la serie de los copolímeros estudiados anteriormente.

El bajo peso molecular de los copolímeros estudiados hace que apenas influya la calidad termodinámica del disolvente en la población de excímeros por interacciones de largo alcance.

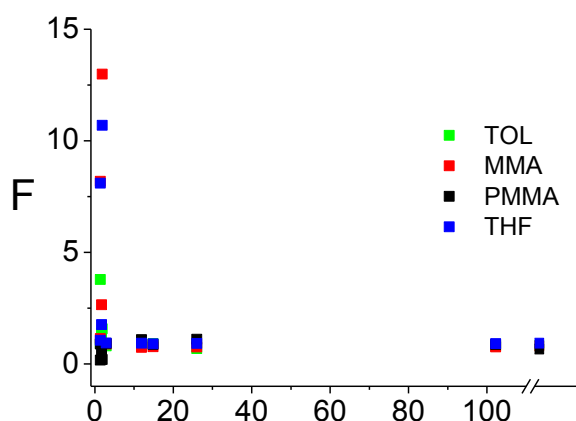


Figura 4.62: Representación de la relación  $F$  definido como  $(I_D/I_M)_{420}/(I_D/I_M)_{375}$ , frente a la longitud de secuencia media obtenida.

#### 4.2.4.3. Tiempos de vida de fluorescencia

La Tabla 4.18 resume los tiempos de vida del compuesto modelo EtCz, de los copolímeros y del homopolímero N10. Estos tiempos fueron obtenidos bajo excitación directa del grupo Cz (294nm) y recogiendo la emisión a 375 y 390 nm. Algunos de los perfiles de decaimiento de fluorescencia de las muestras se pueden observar en la Figura 4.63. Como se ve en la tabla, el compuesto modelo sólo requiere de una exponencial para ajustar los datos en forma razonable, según la ecuación 3.8, mientras que los copolímeros necesitan tres exponenciales para lograr un buen ajuste.

Tabla 4.18: Componentes de tiempos de vida de fluorescencia y tiempo de vida medio para los copolímeros, homopolímero N10 y Etcz, recogiendo la emisión a 375(390)nm.

N#	$\tau_1$ [ns]	% <sub>1</sub>	$\tau_2$ [ns]	% <sub>2</sub>	$\tau_3$ [ns]	% <sub>3</sub>	$\langle\tau\rangle$ [ns]
N1	1.8 (1.6)	0.4 (0.2)	8.9 (8.8)	55.4 (52.8)	13.7 (13.8)	44.1 (46.9)	11.6 (12.5)
N2	1.6 (1.4)	0.2 (0.2)	8.1 (8.6)	60.8 (42.9)	12.6 (13.6)	39.0 (56.9)	10.9 (11.5)
N3	1.5 (1.2)	4.2 (2.2)	7.6 (7.9)	57.1 (72.4)	12.2 (14.6)	38.7 (25.4)	9.1 (9.4)
N4	1.5 (1.2)	3.2 (0.3)	6.5 (5.5)	48.3 (40.9)	12.7 (13.1)	48.5 (58.8)	9.6 (10.4)
N5	1.7 (1.0)	11.2 (3.9)	5.5 (4.8)	40.7 (43.7)	13.7 (13.9)	48.0 (52.4)	8.4 (9.6)
N6	1.6 (1.0)	14.2 (6.7)	5.4 (4.1)	37.6 (22.3)	13.5 (14.9)	48.2 (70.9)	7.0 (9.1)
N7	1.4 (1.0)	22.8 (12.6)	4.5 (3.8)	33.3 (34.3)	12.9 (12.9)	43.9 (53.1)	7.9 (8.6)
N8	1.4 (0.9)	23.2 (8.2)	4.6 (3.4)	30.8 (31.6)	13.8 (13.7)	45.9 (60.2)	8.2 (9.5)
N9	1.3 (0.9)	20.4 (8.5)	3.6 (3.3)	26.7 (31.8)	13.1 (13.9)	52.9 (59.7)	8.3 (9.6)
N10	1.0 (0.9)	16.1 (9.0)	3.6 (3.2)	31.6 (28.8)	13.9 (14.0)	52.2 (62.1)	8.8 (9.8)
Etcz	8.4 (8.6)	100 (100)					8.4 (8.6)

El homopolímero de VCz (N10) exhibe valores para las diferentes componentes de tiempos de vida de 0.9 (0.9) ns, 3.6 (3.2) ns y 13.9 (14.0)ns a la longitud de onda de 375 (390) nm. Los valores a 375 nm son muy similares a aquellos obtenidos para el poli[(N-vinilcarbazol)-co-(4-*tert*-butilbenzoato de vinilo)] a la misma longitud de onda.

La contribución de las tres componentes de tiempo vida en función de la longitud de secuencia media de grupos Cz,  $\langle n_1 \rangle$ , aparecen representados en la Figura 4.64. La componente más lenta ( $\tau_3$ ), en este caso varía entre valores cercanos a 12 hasta aproximadamente 14 ns. La contribución de esta componente, que como ya se indicó anteriormente, se asocia a la emisión

del excímero intramolecular de Cz, de la misma forma que la cantidad de excímeros, aumenta inicialmente de manera rápida a medida que aumenta el contenido de Cz en el copolímero para luego aumentar más lentamente. La contribución de  $\tau_3$  también crece con la longitud de onda de la emisión, siendo en la mayoría de los copolímeros mayor a 390 nm que a 375 nm.

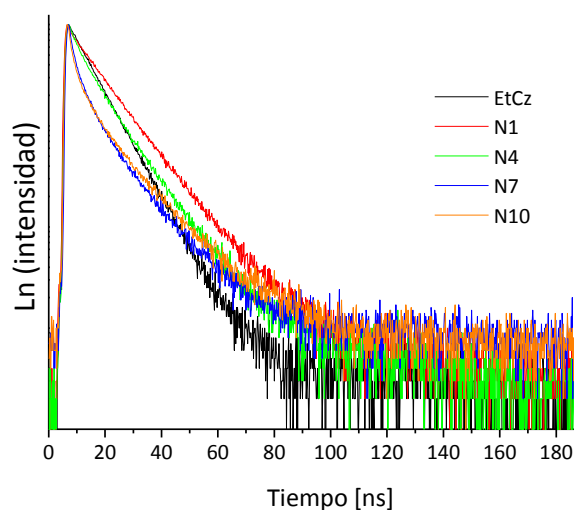


Figura 4.63: Perfiles de decaimiento de fluorescencia para EtCz y algunos copolímeros en THF a 25°C ( $\lambda_{exc}$ = 294 nm,  $\lambda_{em}$ = 375 nm).

La componente intermedia ( $\tau_2$ ), asociada a grupos Cz aislados, muestra en los copolímeros con bajo contenido de Cz, valores similares al obtenido para la emisión monomérica de EtCz, ya que estos copolímeros exhiben muy escasa emisión excimérica. A medida que aumenta el contenido de Cz y el número de secuencia Cz-Cz aumenta, el valor de esta componente, así como su contribución, disminuye. La componente más rápida ( $\tau_1$ ), atribuida al monómero desactivado por la formación de excímeros, se comporta igual que en los copolímeros anteriores, variando muy poco su valor con el contenido de Cz y aumentando ligeramente su contribución con este.

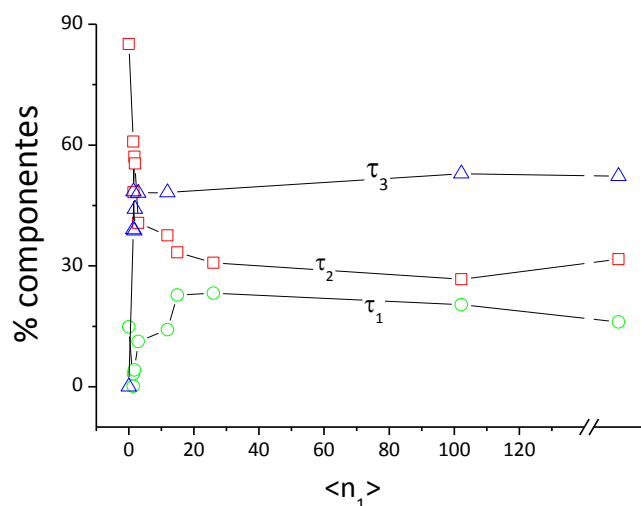


Figura 4.64: Contribuciones de los componentes de los tiempos de vida obtenidos del análisis de los decaimientos en función de la longitud de secuencia media del monómero VCz ( $\langle n_1 \rangle$ ). ( $\lambda_{exc}$ = 294 nm,  $\lambda_{em}$ = 375 nm)

#### 4.2.4.4. Radio de Förster

Para los grupos dadores EtCz y BPh, considerando el grupo EtCz como aceptor y la autotransferencia en la molécula de naftaleno como referencia, utilizando la ecuación 2.43 se obtuvieron los valores de la eficiencia cuántica, integrales de solapamiento y radios de Förster en THF, que se resumen en la Tabla 4.19.

D→A	$\phi_D/\phi_N$	$J_{D\rightarrow A}/J_{N\rightarrow N}$	$R_0$ [Å]
BPh→ BPh	3.54	32.96	15.6 ±0.5
BPh→ EtCz	0.28	1111.4	18.2 ±0.8
EtCz→ EtCz	10.72	121.6	23.2 ±1.0

Tabla 4.19: Valores relativos de eficiencia cuántica, integrales de solapamiento y radios de Förster asociados a los procesos de transporte de energía de estos sistemas medidos en THF a 25°C.

#### 4.2.4.5. Anisotropía de fluorescencia

En la Figura 4.65 se muestra el espectro de anisotropía de emisión de EtCz y varios de los copolímeros en una matriz sólida de PMMA a temperatura ambiente, así como el espectro de EtCz y el homopolímero N10 bajo excitación a 294 nm. Los valores de  $r$  a la longitud de la banda monomérica (350 nm) correspondientes a la transición  $^1L_b \rightarrow ^1A$  de emisión, cuando se ha excitado al estado  $^1L_a$ , son ligeramente positivos o ligeramente negativos para el homopolímero de Cz y los copolímeros. Sin embargo para el modelo EtCz, toma un valor más negativo cercano a -0.2. En la Figura 4.66 también se muestran los espectros de anisotropía de excitación seleccionando la banda de emisión monomérica. Como era de esperar, los valores de  $r$  para los diferentes copolímeros y el EtCz, en lo que respecta a la banda de mayor energía (transición  $^1L_a \leftarrow ^1A$ ), muestran características similares a aquellas deducidas en el espectro de anisotropía de emisión. Sin embargo,  $r$  para la banda  $^1L_b$  de EtCz muestra un valor positivo cercano a 0.2. La orientación más cercana paralela para los momentos de transición de absorción y emisión sería responsable del valor y el signo positivo de  $r$ . Este valor disminuye considerablemente para los copolímeros. La diferencia de  $r$  entre los copolímeros y EtCz, al igual que en los copolímeros anteriores, se atribuye a la transferencia de energía intramolecular entre los grupos Cz a lo largo de la cadena.

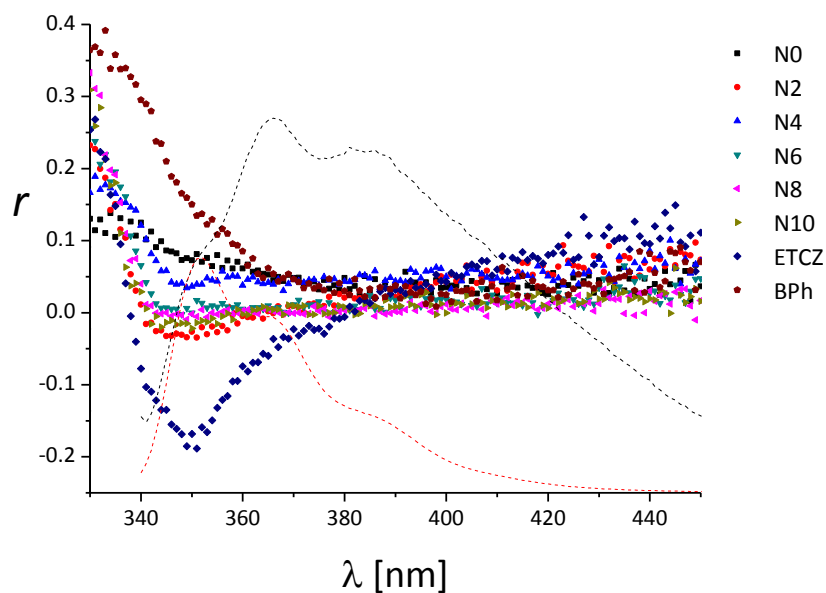


Figura 4.65: Espectro de anisotropía de emisión de fluorescencia para EtCz y varios copolímeros en la matriz sólida de PMMA a temperatura ambiente excitando a 294 nm. Los espectros de emisión (líneas punteadas) de EtCz y N10 (homopolímero PVCz) se han superpuesto.

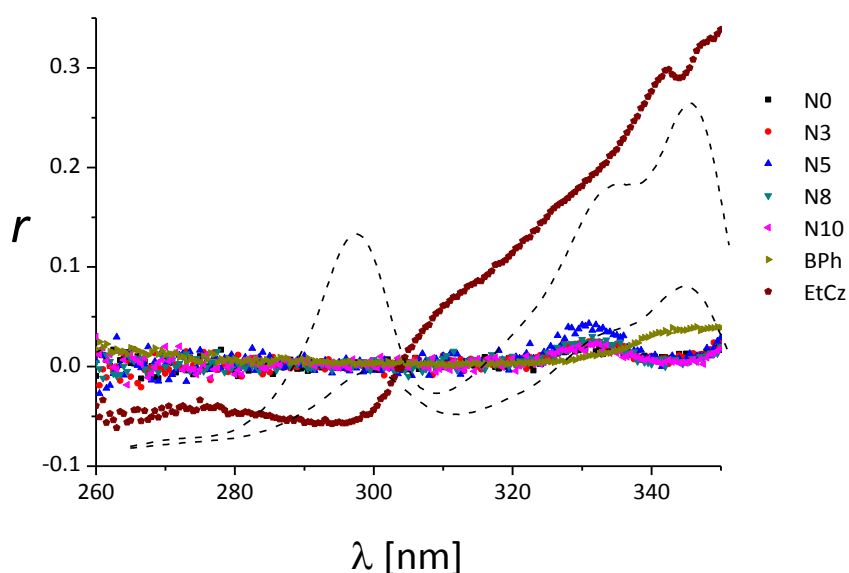


Figura 4.66: Espectro de anisotropía de excitación de fluorescencia obtenido recogiendo la emisión a 365 nm. Las líneas punteadas muestran el espectro de excitación para EtCz y N10.

En la Figura 4.67 se representa la variación de  $r$  (promediado en un intervalo de 10 nm alrededor de las longitudes de onda de excitación y emisión) con  $\langle n_1 \rangle$  para los polímeros N1-N10. Los mayores valores de  $|r|$  se obtienen para el EtCz, ya que en este compuesto no tiene lugar transferencia de energía intramolecular. Los copolímeros exhiben un valor relativamente bajo de  $|r|$  con una disminución monótona con  $\langle n_1 \rangle$ . Como ya se indicó anteriormente, la disminución de  $|r|$  o el incremento de  $\Delta\beta$  en las muestras, están relacionados con el grado de transferencia de energía intramolecular entre grupos Cz unidos a la cadena polimérica. La eficiencia de la transferencia de energía intramolecular, aumenta con el contenido de Cz (secuencias Cz-Cz) hasta alcanzar aproximadamente un plató para  $\langle n_1 \rangle \geq 15$ .

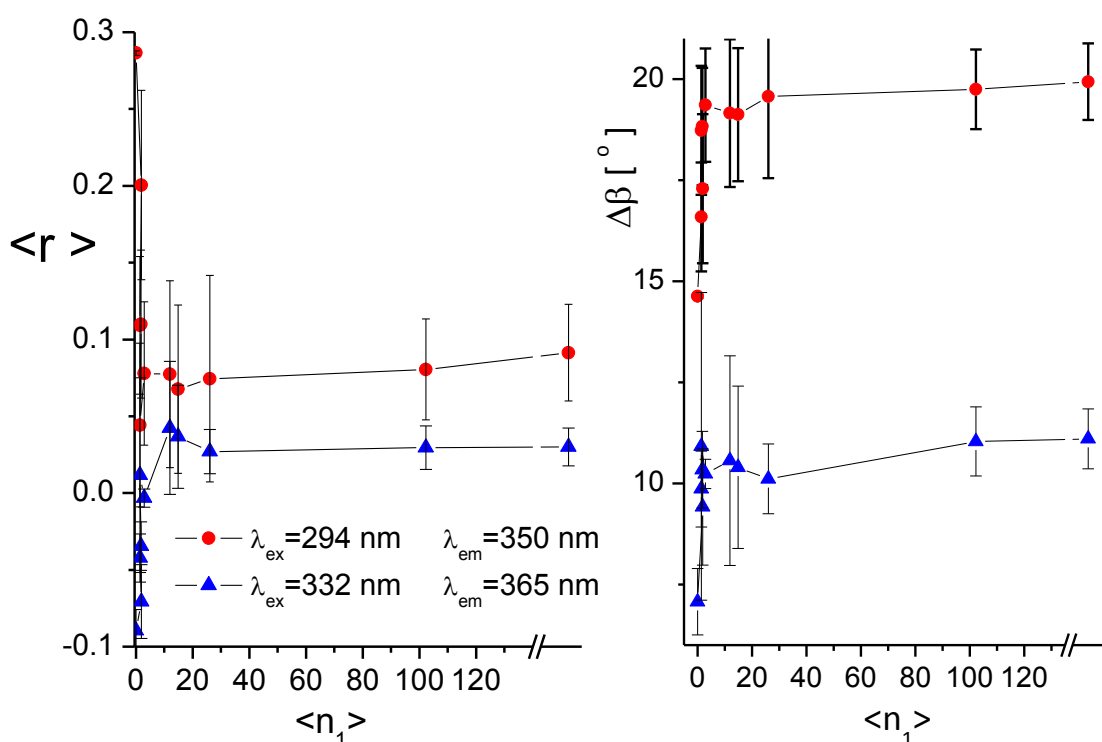


Figura 4.67: (izquierda) Anisotropía media,  $\langle r \rangle$ , obtenida promediando los valores de  $r$  en un intervalo de 10 nm alrededor de las longitudes de onda de excitación y emisión, en función de la longitud de secuencia media para los copolímeros N1-N10,  $\langle n_1 \rangle$ , en la matriz sólida de PMMA. (derecha) Desplazamiento del ángulo  $\beta$  entre los momentos de transición de la absorción y la emisión ( $\Delta\beta$ , grados), relativos a EtCz.

#### 4.2.4.6. Medidas de desactivación (quenching) de fluorescencia

Se realizaron experimentos similares de desactivación a los realizados con las muestras de copolímeros anteriores, a partir de medidas de tiempo de vida. En dichos experimentos, tanto el compuesto modelo EtCz como los copolímeros fueron excitados a 294 nm (directamente al grupo Cz) pero seleccionando como emisión las bandas situadas a 375 y 390 nm y se utilizó como quencher  $\text{CCl}_4$ .

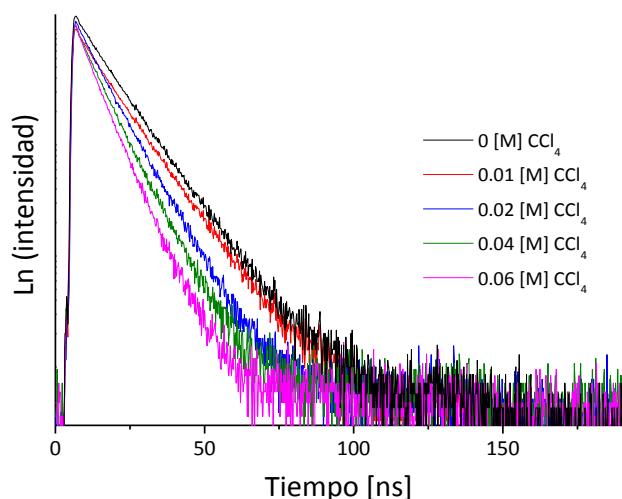


Figura 4.68: Decaimiento de la intensidad de fluorescencia para N5 a las distintas concentraciones de desactivador

En las Figuras 4.69 y 4.70 se pueden ver las representaciones de Stern-Volmer,  $\langle\tau\rangle/\langle\tau_0\rangle$  vs  $[\text{CCl}_4]$ , de las muestras, se observa que todas ellas tienen una representación lineal aceptable. Los valores de las constantes de Stern-Volmer,  $K_{SV}$ , así como los tiempos de vida promedio en ausencia de desactivador,  $\langle\tau_0\rangle$ , a las dos longitudes de onda, se encuentran resumidos en la Tabla 4.20.

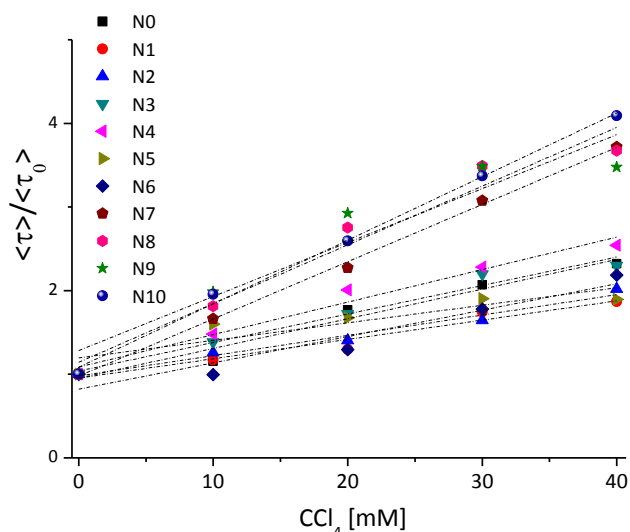


Figura 4.69: Representación de Stern-Volmer,  $\langle\tau\rangle/\langle\tau_0\rangle$ , at 25°C en función de la concentración de  $\text{CCl}_4$  (desactivador), para EtCz y los copolímeros en THF, excitando al grupo Cz (294 nm) y registrando al emisión a 375 nm.



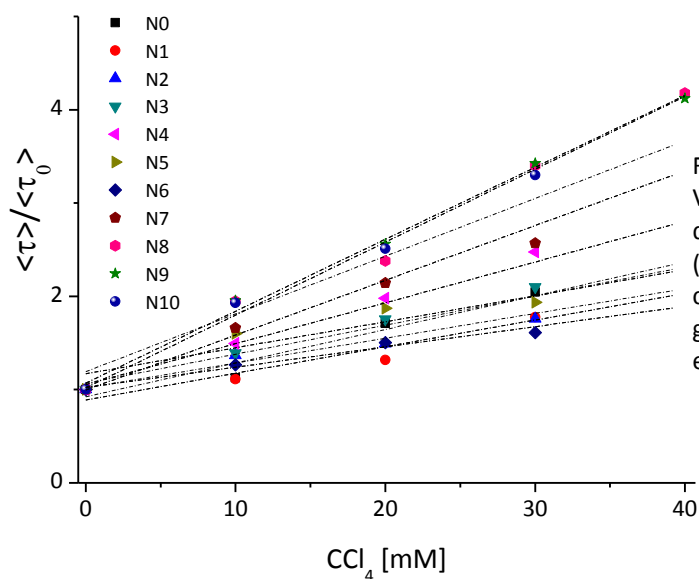


Figura 4.70: Representación de Stern-Volmer,  $\langle \tau \rangle / \langle \tau_0 \rangle$ , at 25°C en función de la concentración de  $\text{CCl}_4$  (desactivador), para EtCz y los copolímeros en THF, excitando al grupo Cz (294 nm) y registrando al emisión a 390 nm.

Tabla 4.20: Constantes de Stern-Volmer,  $K_{SV}$ , tiempo de vida promedios en ausencia de desactivador,  $\langle \tau_0 \rangle$ , promedios del coeficiente de migración de la energía del estado,  $\Lambda_m$ , y distancia a la que la energía puede migrar,  $\langle L_m \rangle$ , excitando a 294 nm y recogiendo la emisión a 375 y 390 nm.

	$K_{SV} [\text{M}^{-1}]$		$\langle \tau_0 \rangle [\text{ns}]$		$10^5 \Lambda_m [\text{cm}^2 \text{s}^{-1}]$		$\langle L_m \rangle [\text{nm}]$	
	375 nm	390 nm	375 nm	390 nm	375 nm	390 nm	375 nm	390 nm
EtCz	126.6	121.5	8.40	8.57	-	-	-	-
N1	23.1	28.6	11.85	12.67	0	0	0	0
N2	24.3	27.7	11.18	11.85	0.17	0.05	19.70	11.03
N3	34.1	31.1	9.10	9.43	1.39	0.69	50.32	36.13
N4	38.9	43.8	9.63	10.42	1.62	1.30	55.81	52.02
N5	21.0	27.9	8.42	9.65	0.42	0.42	26.62	28.52
N6	41.2	40.1	7.03	8.96	3.03	1.48	65.25	51.49
N7	68.4	58.7	7.89	8.61	5.21	3.05	90.62	72.42
N8	70.2	78.1	8.24	9.50	5.09	3.99	91.56	87.09
N9	64.6	77.1	8.32	9.59	4.50	3.86	86.55	86.06
N10	76.0	61.9	8.77	9.85	5.20	2.69	95.52	72.79

En las Figuras 4.71 y 4.72 se representan la variación del coeficiente de migración de la energía del estado singlete excitado,  $\Lambda_m$  ( $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ ), y de la distancia a la que la energía puede migrar,  $\langle L_m \rangle$ , con la longitud media de secuencias de Cz,  $\langle n_1 \rangle$ .

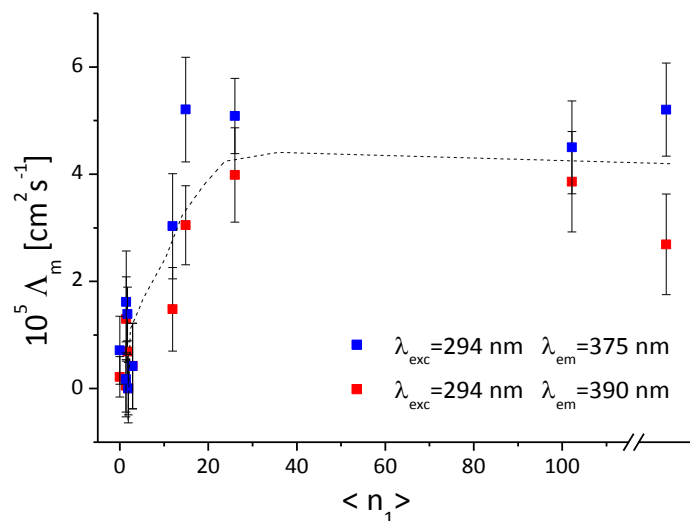


Figura 4.71: Energía del estado singlete,  $\Lambda_m$ , para los copolímeros excitando a 294 nm y registrando la emisión a 375 y 390 nm.

Para los experimentos se tomó como modelo el copolímero N1, dándole el valor de  $\Lambda_m=0$  en la ecuación 2.29. El resto de los copolímeros presentan valores positivos de  $\Lambda_m$  y  $\langle n_1 \rangle$ , lo que demuestra la presencia de transferencia de energía intramolecular entre grupos Cz. Ambos parámetros dependen fuertemente de la composición copolimérica, y muestran, al igual que en el caso de los copolímeros anteriores, un incremento con  $\langle n_1 \rangle$  hasta llegar a un valor de  $\langle n_1 \rangle$  aproximado de 20, a partir del cual prácticamente se alcanza un plató.

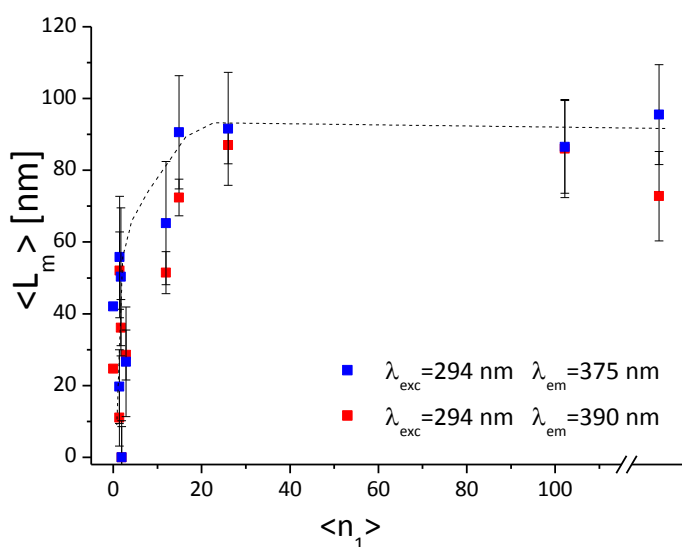


Figura 4.72: distancia a la que la energía puede migrar,  $\langle L_m \rangle$ , para los copolímeros excitando a 294 nm y registrando la emisión a 375 y 390 nm.

#### 4.2.5. Dinámica Molecular

##### 4.2.5.1. Formación de excímeros intramoleculares entre grupos carbazol

Utilizando la metodología descrita en la sección 3.3.4. y los criterios de la sección 2.3.1 para la formación de excímeros, se han obtenido las interacciones responsables del excímero entre grupos Cz separados por  $n$  grupos de BPh, para los fragmentos iso- y sindiotáctico de copolímero  $(\text{CH}_3-(\text{CHCzCH}_2)_6-(\text{CHBPhCH}_2)_n-(\text{CHCzCH}_2)_6-\text{H})$  distinguiendo, al igual que para los fragmentos separados por  $t\text{BBz}$ , aquellos excímeros que proceden del solapamiento de uno, dos o tres anillos (Tabla 4.21).

Tabla 4.21: Probabilidad total de formación de complejos tipo sandwich,  $p_{\text{total}}$ , contribuciones debido a la interacción de los diferentes excímeros por la simultánea interacción de uno, dos o tres anillos de cada par de grupos Cz, obtenidas a partir del análisis de las simulaciones de DM a 500 K sobre fragmentos de copolímeros del tipo  $(\text{CH}_3-(\text{CHCzCH}_2)_6-(\text{CHBPhCH}_2)_n-(\text{CHCzCH}_2)_6-\text{H})$  para distintos valores de  $n$ .

n	tipo de fragmento					
	0	1	2	3	4	5
Isotáctico (I)						
$p_{\text{total}}$	0.1440	0.0112	0.0067	0.0012	0.0001	0.0001
1 anillo	0.1023	0.0101	0.0067	0.0011	0.0001	0
2 anillos	0.0338	0.0006	0	0.0001	0	0.0001
3 anillos	0.0079	0.0005	0	0	0	0
Sindiotáctico (S)						
$p_{\text{total}}$	0.1094	0.1433	0.0039	0.0002	0.0001	0
1 anillo	0.0998	0.1382	0.0035	0.0002	0.0001	0
2 anillos	0.0095	0.0041	0.0002	0	0	0
3 anillos	0.0001	0.0010	0.0002	0	0	0

En general, la cantidad excímero es algo mayor en los fragmentos isotácticos. La excepción es para aquellos fragmentos con  $n=1$ , donde la forma sindiotáctica presenta mucha mayor probabilidad de formación de excímeros que la isotáctica. Esto hace que cuando se consideran todas las interacciones, la probabilidad total de formación de excímero sea mayor en los fragmentos sindiotácticos (S).

Los resultados indican que la mayor contribución a la formación de excímeros se debe a las interacción entre Cz vecinos y entre aquellos separados por una unidad de BPh o Cz (ver sección 4.1.5.1), es decir, por secuencias Cz-Cz y Cz-Cz-Cz ó Cz-BPh-Cz (especialmente para la formas sindiotáticas). A medida que  $n$  decrece, disminuyen también los valores de probabilidad, pudiendo desprejarse la cantidad de excímeros formados a partir de  $n > 2$  para los fragmentos *S* y de  $n > 3$  para los *I*.

Los valores obtenidos son muy similares a aquellos obtenidos con el copolímero anterior, lo que podría indicar que para la formación de excímeros, en este caso, la funcionalidad de los grupos no es tan importante como el tamaño de los mismos, ya que el intercambio de los grupos *t*BBz por los grupos VBPh, casi igual de voluminoso, no varía significativamente los valores de probabilidad de excímero de los fragmentos estudiados.

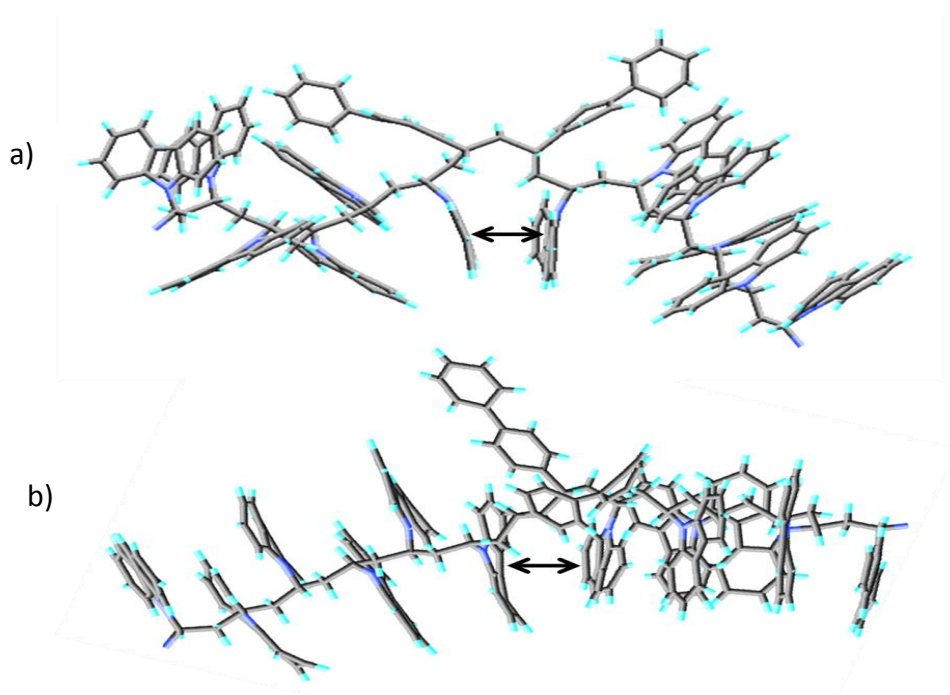


Figura 4.73: Conformaciones que cumplen con los requerimientos de formación de excímero intramolecular por solapamiento total entre los grupos Cz para la forma isotáctica del  $n=1$ , 1I (a) y por solapamiento parcial para la forma sintiotáctica del fragmento  $n=2$ , 2S (b). La distancia promedio entre grupos Cz son 4.2 Å y 3.7 Å, mientras que el ángulo entre los planos de los anillos es de 33.8° y 4.8° respectivamente. Los grupos Cz que interaccionan se encuentran señalados.

#### 4.2.5.2. Transferencia de energía intramolecular entre grupos carbazol

La Figura 4.74 muestra los parámetros  $p_R$  y  $\kappa^2 p_R$ , definidos en la sección 2.3.2, para varios valores del radio de Förster, y su dependencia con  $n$  (0-5). Los resultados son muy similares a aquellos obtenidos para los fragmentos de homopolímero y copolímero Cz-*t*BBz. Es posible observar que el intercambiar estos tres grupos voluminosos (Cz, *t*BBz y BPh) no modifica significativamente las interacciones en estos sistemas. Los centros de un par de grupos Cz separados hasta cinco unidades monoméricas de BPh, en cualquiera de las conformaciones generadas por la simulación de dinámica molecular, están situados a distancias menores que el radio de Förster experimental para la transferencia Cz-Cz.

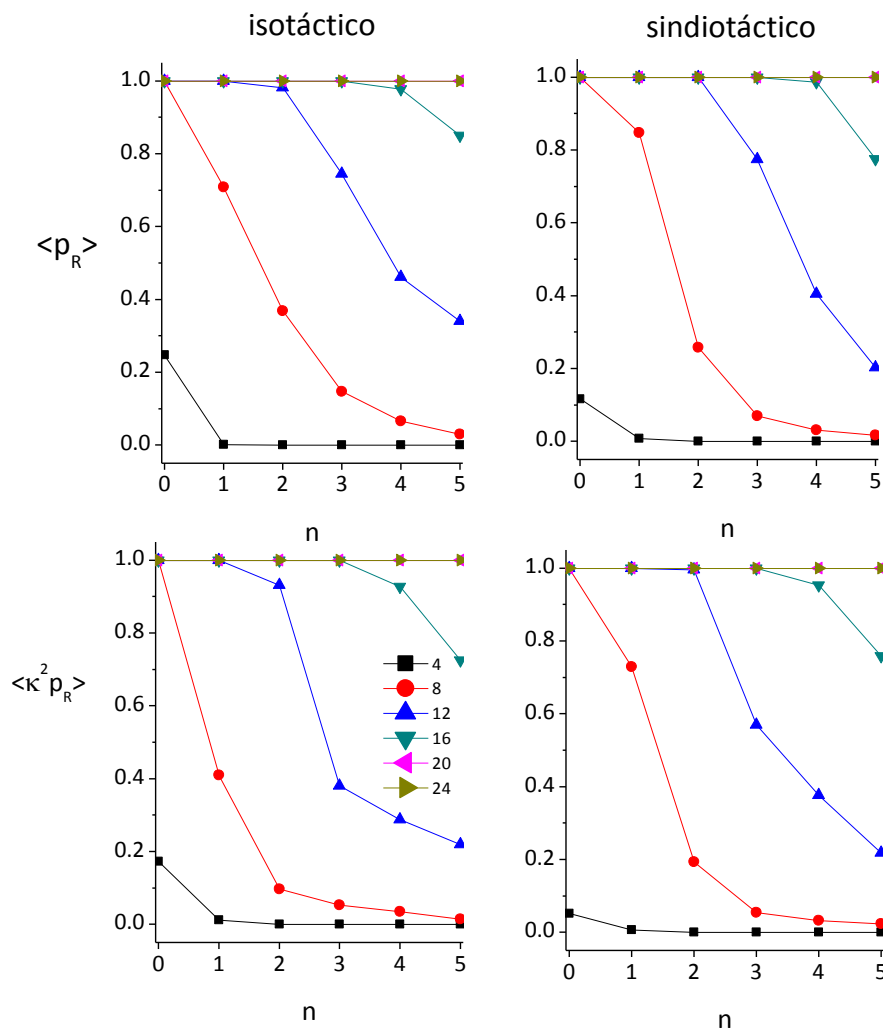


Figura 4.74: Valores promedio de  $p_R$  y  $\kappa^2 p_R$  para la transferencia de Förster Cz-Cz para varios valores de  $R_0$ , en función de  $n$  de los fragmentos iso- y sindiotáctico de copolímero.

En la Figura 4.75 se muestra la eficiencia teórica de la transferencia de Förster ( $\Phi_{ET}$ ), obtenida a partir de la ecuación 2.64, para el valor de  $R_0$  experimental (23.8 Å), en función de  $n$ . Para todos los fragmentos, los valores de  $\Phi_{ET}$  son bastante altos, pero decrecen ligeramente con  $n$  tanto en el fragmento isotáctico como en el sindiotáctico. Este decrecimiento es ligeramente mayor en las muestras isotácticas.

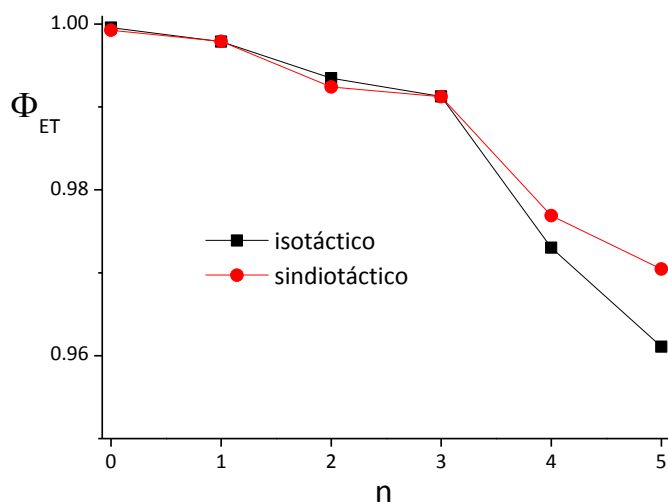


Figura 4.75: Eficiencia del proceso de transferencia de energía  $Cz \rightarrow Cz$  ( $\Phi_{ET}$ ) en función de  $n$  para el valor experimental de  $R_0$  en los fragmentos iso- y sindiotáctico de copolímero.

Los resultados indican que el grupo Cz puede transferir su energía de excitación muy eficientemente no sólo a cromóforos Cz que se encuentren adyacentes, sino también a otros grupos Cz separados por 4 o incluso 5 unidades o grupos de Cz o BPh indistintamente.

El alto aumento de la eficiencia de transferencia de energía intramolecular con la longitud secuencia media del comonomero Cz ( $\langle n_1 \rangle$ ) es debido al incremento en la longitud de secuencias de Cz y la posibilidad de que cada Cz transfiera eficientemente su energía de excitación hasta 5 unidades de distancia. La disminución en la pendiente a medida que aumenta  $\langle n_1 \rangle$  y el plató a  $\langle n_1 \rangle \geq 15-20$ , debido al hecho de que los excímeros intramoleculares, que alcanzan una mayor y constante población a para  $\langle n_1 \rangle \geq 15-25$ , actúan como trampas en las transferencia de energía entre grupos Cz.



## 5. RESUMEN Y CONCLUSIONES

---





En la presente memoria se ha abordado el estudio de dos tipos de copolímeros de VCz de diferentes composiciones molares que tienen capacidad fotoconductor. Los copolímeros el poli[(N-vinilcarbazol)-co-(4-*tert*-butilbenzoato de vinilo)] y el poli[(N-vinilcarbazol)-co-(4-bifenilo de vinilo)]. El objetivo principal es conocer la influencia de la composición del copolímero y la naturaleza del comonómero (VtBBz o VBPh) sobre procesos como la formación de excímeros intramolecular y la eficiencia en la transferencia de energía electrónica que afectan a la fotoconducción.

El trabajo llevado a cabo ha consistido en los siguientes puntos:

- i. **Síntesis y purificación de los copolímeros.** La síntesis ha sido realizada por copolimerización en masa y en disolución (tolueno como disolvente), utilizando AIBN como iniciador a partir de diferentes composiciones de comonómeros de la mezcla reaccionante. La purificación se ha llevado a cabo empleando 1,4-dioxano como disolvente y éter de petróleo como precipitante.
- ii. **Caracterización de los copolímeros.** Mediante análisis elemental se ha obtenido la composición molar de los diferentes copolímeros y a partir de éstas, las razones de reactividad y la longitud de secuencia media de los monómeros. Además se ha realizado un estudio mediante la técnica de cromatografía de exclusión por tamaños con detector de índice de refracción y de difusión de luz a múltiples ángulos (MALS) para obtener distribuciones de pesos moleculares y las dimensiones de los copolímeros sintetizados.
- iii. **Comportamiento fotofísico de los copolímeros: Estudio de la formación de excímeros intramoleculares y transferencia de energía.** Se han llevado a cabo mediante medidas de fluorescencia en estado estacionario y de resolución temporal. Se obtuvieron espectros de excitación y emisión de todos los compuestos en diferentes medios, los tiempos de vida de los estados excitados, espectros de anisotropía de fluorescencia en matriz sólida de PMMA y de desactivación (quenching) de fluorescencia en disolución diluida. Estas medidas suministraron información sobre procesos como la formación de excímeros y la eficiencia en la transferencia de energía intramolecular, que son magnitudes relacionadas directamente con la fotoconducción del polímero.

- iv. **Cálculos teóricos.** Se han realizado simulaciones de Dinámica Molecular sobre fragmentos que representaban porciones del homopolímero PVCz y de los copolímeros con diferente composición de monómeros. Del análisis de estas simulaciones se ha obtenido la cantidad de excímeros intramoleculares entre grupos carbazol, ha sido posible interpretar el origen de los diferentes tipos de excímeros, así como evaluar distintos parámetros relacionados con la eficiencia en los procesos de transferencia de energía entre grupos carbazol y comonómero-carbazol en los diferentes copolímeros, y sobre algunas magnitudes obtenidas experimentalmente.

Se proponen las siguientes conclusiones a partir de los resultados obtenidos:

1. El índice de reactividad del monómero N-vinilcarbazol es mayor que el del monómero 4-*tert*-butilbenzoato de vinilo ( $r_{VCz}=1.55$  y  $r_{VtBBz}=0.54$ ), pero en los copolímeros poli[(N-vinilcarbazol)-co-(4-bifenilo de vinilo)] sucede lo contrario. En este caso, es el monómero 4-bifenilo de vinilo el que posee un índice de reactividad mayor ( $r_{VCz}=0.6$  y  $r_{VBPh}=1.59$ ), por lo que la incorporación de VCz a la cadena del polímero se encuentran desfavorecida, encontrándose longitudes de secuencia de VCz más cortas que en el primer copolímero.
2. Los estudios de calorimetría diferencial de barrido proporcionan valores de temperaturas de transición vítrea muy similares para ambas series de copolímeros. Los valores obtenidos para poli[(N-vinilcarbazol)-co-(4-*tert*-butilbenzoato de vinilo)] se ajustan bien a la ecuación de Gordon-Taylor, mientras que la serie del poli[(N-vinilcarbazol)-co-(4-bifenilo de vinilo)] se ajusta mejor a la ecuación de Kwei, lo que podría indicar la presencia de interacciones intermoleculares en los copolímeros con mayor contenido de BPh. Las dos series de copolímeros se ajustan bien a la ecuación de Johnston. La temperatura de transición vítrea para el copolímero alternado poli[(N-vinilcarbazol)-co-(4-*tert*-butilbenzoato de vinilo)], obtenida mediante esta última ecuación, es de 497 K, mientras que para poli[(N-vinilcarbazol)-co-(4-bifenilo de vinilo)], es de 434 K.
3. Los cromatogramas en tolueno y THF son similares para la mayoría de los copolímeros, siendo los homopolímeros VtBBz y VBPh los que presentan mayores diferencias en

ambos disolventes. En ambas series de copolímeros los de mayor contenido de VCz aparecen a menores volúmenes de elución. La linealidad de las relaciones logarítmicas del peso molecular frente al volumen de elución, indica una buena separación cromatográfica en ambos disolventes para la mayoría de los polímeros, exceptuando el homopolímero de VtBBz en TOL.

4. Tanto para la serie de poli[(N-vinilcarbazol)-co-(4-*tert*-butilbenzoato de vinilo)] como para poli[(N-vinilcarbazol)-co-(4-bifenilo de vinilo)], el tamaño de las cadenas fue pequeño por lo que no fue posible realizar las medidas de radio de giro para todos los copolímeros en ambos disolventes y obtener la ley de escala. En THF, el homopolímero PVtBBz presenta un valor de  $q$  de 0.5, lo que indica que se encuentra en condiciones  $\theta$ . El valor de  $q$  para el homopolímero de VBPh y los copolímeros con mayor contenido de VBPh (N1 y N2), es mayor que 0.5, lo que corresponde a polímeros en un buen disolvente. El resto de los copolímeros presentan valores de  $q$  menores, cercanos al 0.38 del PVCz, lo que corresponde a polímeros por debajo de condiciones  $\theta$ . Para la primera serie sólo se pudo obtener las dimensiones sin perturbar para C4 ( $C_N=20$ ), mientras que en la segunda serie fue posible obtenerlas para N1 ( $C_N=11$ ) y N2 ( $C_N=14$ ).
5. Los espectros de absorción de ambas series presentan las bandas características del grupo Cz (230, 260 y 294 nm aproximadamente). En la primera serie se observa que el espectro de tBBz posee una banda intensa con un máximo por debajo de 230 nm que se extiende hasta 300 nm. En el caso de grupo BPh, exhibe una banda intensa cuyo máximo se encuentra alrededor de 250 nm y que también se extiende hasta los 300 nm aproximadamente, banda que se puede observar en los primeros miembros de la serie (N0, N1 y N2). Todos los homopolímeros muestran un comportamiento similar al de sus compuestos modelo.
6. Los espectros de emisión obtenidos bajo la excitación del grupo Cz (a 294 nm) presentan similares características en todos los disolventes: Una banda monomérica centrada alrededor de 350 nm y una banda excimérica cuyo máximo aparece a ~390 nm y cuya intensidad aumenta con el contenido de Cz en el copolímero.
7. Los espectros obtenidos excitando ambos cromóforos en el copolímero (257 nm), Cz y tBBz o Cz y BPh, muestran las mismas características de aquellos en los que el grupo Cz se excita directamente (294 nm), no apreciándose la banda correspondiente a la

- emisión de los grupos *t*BBz o BPh. Ello indica una transferencia de energía *t*BBz→Cz y BPh→Cz con una eficiencia cercana al 100%, por lo que los dos grupos pueden considerarse fotosensibilizadores en el proceso de fotoconducción en estos polímeros.
8. En todos los disolventes y para ambas series de copolímeros, la relación  $I_D/I_M$  es mayor a 375 nm que a 420 nm, lo que indica que predomina el excímero de alta energía, debido a un solapamiento parcial entre cromóforos, sobre el excímero de baja energía, debido a un solapamiento total.
  9. Cualquiera que sea el disolvente y tanto a la longitud de onda de 375 nm como a 420 nm, la relación  $I_D/I_M$  aumenta inicialmente de manera rápida con la secuencia media de unidades de carbazol ( $\langle n_1 \rangle$ ) del copolímero, para luego alcanzar aproximadamente un plató a valores mayores de  $\langle n_1 \rangle$ . La posición de este plató depende del tipo de copolímero alcanzándose el mismo para  $\langle n_1 \rangle \geq 12$  en el poli[(N-vinilcarbazol)-co-(4-*tert*-butilbenzoato de vinilo)] y para  $\langle n_1 \rangle \geq 15-25$  para el poli[(N-vinilcarbazol)-co-(4-bifenilo de vinilo)]. La razón hay que buscarla, posiblemente, en el mayor volumen del grupo BPh comparado con el *t*BBz.
  10. La incidencia de la rigidez del medio sobre la cantidad de excímeros intramoleculares (en la relación  $I_D/I_M$ ) se observó al comparar los resultados obtenidos en MMA con aquellos en PMMA. En ambas series se observa un decrecimiento en los valores de  $I_D/I_M$  al pasar a un medio rígido que restringe la dinámica de las cadenas, inhibiendo la contribución dinámica a la formación de excímeros intramoleculares.
  11. Debido al bajo peso molecular de los copolímeros sintetizados, apenas se observó una dependencia directa de la relación  $I_D/I_M$  con la calidad termodinámica del disolvente, no debiendo existir contribución a excímeros debido a interacciones de largo alcance.
  12. Los perfiles de decaimiento de la fluorescencia bajo la excitación del grupo carbazol en ambas series de copolímeros se pudieron ajustar a la suma de tres exponenciales, que corresponden a tres componentes de tiempo de vida. La componente más lenta se asoció a la emisión del excímero intramolecular de Cz; la intermedia a los grupos carbazol aislados en la cadena y la más rápida a se atribuyó al monómero desactivado por formación de excímeros. Las mayores diferencias entre los valores de estas tres componentes, se obtuvieron en la componente más rápida. El resto de las

componentes son muy similares en ambas series de copolímeros.

13. Los radios de Förster obtenidos experimentalmente para las diferentes transferencias son aproximadamente:  $t\text{BBz} \rightarrow t\text{BBz} = 13 \text{ \AA}$ ,  $\text{BPh} \rightarrow \text{BPh} = 15 \text{ \AA}$ ,  $t\text{BBz} \rightarrow \text{EtCz} = 20 \text{ \AA}$ ,  $\text{BPh} \rightarrow \text{EtCz} = 18 \text{ \AA}$  y  $\text{EtCz} \rightarrow \text{EtCz} = 23 \text{ \AA}$
14. Las diferencias en los valores de anisotropía entre los copolímeros y el compuesto modelo EtCz, se atribuyen a la transferencia de energía intramolecular entre los grupos Cz a lo largo de la cadena de los copolímeros.
15. En ambas series, para los estudios de desactivación, se obtuvieron representaciones de Stern-Volmer lineales a partir de medidas de tiempo de vida. Los valores del coeficiente de migración de la energía de excitación y de la longitud a la cual puede migrar la energía son positivos en ambas series de copolímeros, lo que indica la presencia de transferencia de energía intramolecular entre grupos Cz.
16. A partir de las medidas de anisotropía y de desactivación de fluorescencia se puede deducir que todos los copolímeros presentan transferencia de energía intramolecular entre grupos Cz. La eficiencia en la transferencia de energía intramolecular aumenta con el contenido de carbazol. Inicialmente aumenta de manera drástica y monótona con  $\langle n_1 \rangle$ , para luego alcanzar aproximadamente un plató a valores relativamente altos de  $\langle n_1 \rangle$ . Estos valores de  $\langle n_1 \rangle$  difieren para los dos copolímeros, pero son bastante parecidos a aquellos a los que se alcanza el plató para la relación  $I_D/I_M$ . Por lo que ambas propiedades, transferencia de energía intramolecular y formación de excímeros intramoleculares, varían de manera paralela con el contenido de secuencias Cz-Cz. Esto demuestra que transferencia de energía intramolecular probablemente es una de las formas más importantes de generar excímeros intramoleculares en ambos tipos de copolímeros, pero al mismo tiempo, los excímeros intramoleculares actúan como trampas para la energía de excitación.
17. Los resultados de dinámica molecular, que son similares para los dos copolímeros, indican que la mayor contribución a la formación de excímeros intramoleculares es debida a la interacción entre cromóforos Cz adyacentes y entre aquellos separados por una unidad de Cz,  $t\text{BBz}$  o  $\text{BPh}$  es decir, por interacción 1-3 en secuencias Cz-Cz-Cz, Cz-

tBBz-Cz, Cz-BPh-Cz, especialmente para la formas sindiotácticas. En lo que a la eficiencia de transferencia de energía intramolecular se refiere, los resultados indican que el grupo Cz puede transferir su energía de excitación a otros grupos Cz localizados 4 o incluso 5 unidades alejados en la cadena, sin importar si las unidades intermedias son de Cz, tBBz o BPh.

## 6. TABLAS Y FIGURAS

---





## Índice de Tablas

3. 1: Fracción molar en la mezcla inicial de monómeros. ....	74
Tabla 4.1: Resultados del análisis elemental de la primera serie de copolímeros .....	88
Tabla 4.2: Razones de reactividad de VCz ( $r_1$ ) y VtBBz ( $r_2$ ). ....	88
Tabla 4.3: Fracción molar y longitud de secuencia media ( $\langle n_x \rangle$ ). (1= VCz, 2= VtBBz).....	90
Tabla 4.4: $T_g$ de los copolímeros de 4-tert-butilbenzoato de vinilo.....	91
Tabla 4.5: $w_{tBBz}$ , $dn/dc$ , $M_w$ , $M_w/M_n$ y parámetro $q$ .....	95
Tabla 4.6: Relaciones $I_D/I_M$ y parámetro $F$ definido como $(I_D/I_M)_{420}/(I_D/I_M)_{375}$ .....	109
Tabla 4.7: Componentes de tiempos de vida de fluorescencia y tiempo de vida medio .....	112
Tabla 4.8: Eficiencia cuántica, integrales de solapamiento y radios de Förster. ....	113
Tabla 4.9: Constante $K_{SV}$ , $\langle \tau_0 \rangle$ , $\Lambda_m$ , y $\langle L_m \rangle$ .....	119
Tabla 4.10: Probabilidad total de formación de excímeros en fragmentos $CH_3-(ACH_2)_{48}-H$ .....	121
Tabla 4.11: Probabilidad de excímeros en fragmentos $(CH_3-(CHCzCH_2)_6-(CHtBBzCH_2)_n-(CHCzCH_2)_6-H)$ . ....	121
Tabla 4.12: Resultados del análisis elemental de la segunda serie de copolímeros .....	128
Tabla 4.13: Razones de reactividad de VCz ( $r_1$ ) y VBPh ( $r_2$ ) .....	128
Tabla 4.14: Fracción molar y longitud de secuencia media ( $\langle n_x \rangle$ ). (1= Cz, 2= BPh) .....	130
Tabla 4.15: $T_g$ de los copolímeros de 4-bifenilo de vinilo. ....	131
Tabla 4.16: $w_{BPh}$ , $dn/dc$ , $M_w$ , $M_w/M_n$ y parámetro $q$ .....	135
Tabla 4.17: Relaciones $I_D/I_M$ y parámetro $F$ definido como $(I_D/I_M)_{420}/(I_D/I_M)_{375}$ .....	145
Tabla 4.18: Componentes de tiempos de vida de fluorescencia y tiempo de vida medio .....	147
Tabla 4.19: Eficiencia cuántica, integrales de solapamiento y radios de Förster. ....	149
Tabla 4.20: Constante $K_{SV}$ , $\langle \tau_0 \rangle$ , $\Lambda_m$ , y $\langle L_m \rangle$ .....	153
Tabla 4.21: Probabilidad total de formación de excímeros en fragmentos $(CH_3-(CHCzCH_2)_6-(CHBPhCH_2)_n-(CHCzCH_2)_6-H)$ .....	155

## Índice de Figuras

<b>Figura 1.1:</b> Poli(N-vinilcarbazol). .....	7
<b>Figura 1.2:</b> Esquema de una conformación helicoidal en polímeros aromáticos. ....	8
<b>Figura 2.1:</b> Mecanismo de separación en cromatografía líquida.....	22
<b>Figura 2.2:</b> Señal del detector de RI y variación del peso molecular con el volumen de elución para un poliestireno monodisperso de $2,2 \times 10^5$ g/mol. ....	23
<b>Figura 2.3:</b> Variación del peso molecular con el volumen de elución junto con la señal del detector de índice de refracción, para una muestra polidispersa de dextrano.....	28
<b>Figura 2.4:</b> Variación del radio de giro con el volumen de elución junto con la señal del detector de difusión de luz a $90^\circ$ , para una muestra de dextrano en agua. ....	29
<b>Figura 2.5:</b> Diagrama de Jablonski .....	36
<b>Figura 2.6:</b> Diagrama de energía de formación disociación de un excímero.....	48
<b>Figura 2.7:</b> Representación de los ángulos que definen la orientación relativa entre los momentos dipolares del dador y el aceptor. ....	51
<b>Figura 2.8:</b> Diagrama de la migración de los portadores de carga. ....	58
<b>Figura 2.9:</b> Parámetros $\Psi$ , $r_{xy}$ y $r_z$ necesarios para identificar una conformación posible de excímero.....	67
<b>Figura 3.1:</b> Fórmulas estructurales de los monómeros utilizados. a) N-vinilcarbazol, b) 4-tert-butilbenzoato de vinilo y c) 4-bifenilo de vinilo. ....	72
<b>Figura 3.2:</b> Fórmulas estructurales de los compuestos modelo. a) 9-etil carbazol, b) tert-butilbenceno y c) difenilo .....	72
<b>Figura 3.3:</b> Esquema del equipo de HPLC. ....	78
<b>Figura 3.4:</b> Representación esquemática del espectrofluorímetro SLM 8100 AMINCO.....	79
<b>Figura 3.5:</b> Dibujo esquemático del espectrómetro TCSPC .....	80
<b>Figura 3.6:</b> Estructura todo trans de la conformación de partida de las dinámicas moleculares correspondiente al fragmento de homopolímero. Se muestran las inter-acciones entre unidades adyacentes (1-2) y separadas por 4 unidades (1-6). ....	83
<b>Figura 3.7:</b> Conformación trans inicial para los fragmentos simulados por MD correspondiente a los fragmentos de copolímeros .....	83
<b>Figura 3.8:</b> Conformación todo trans inicial para los fragmentos simulados por DM correspondiente a los copolímeros $\text{CH}_3-(\text{ACH}_2)_6-(\text{BCH}_2)_n-(\text{ACH}_2)_6-\text{H}$ . ....	84
<b>Figura 4.1:</b> Variación de la composición copolimérica (F) con la composición de alimentación (f) para el copolímero Poli [(N-vinil carbazol)-co-(4-tert-butilbenzoato de vinilo)]. ....	89
<b>Figura 4.2:</b> Termogramas obtenidos por DSC de los copolímeros poli[(N-vinilcarbazol)-co-(4-tert-butilbenzoato de vinilo)].....	90
<b>Figura 4.3:</b> Resultados experimentales de $T_g$ para los copolímeros, junto con los ajustes obtenidos a partir de las ecuaciones de Flory-Fox y Gordon-Taylor. ....	91

<b>Figura 4.4:</b> Ajuste de los datos experimentales de $T_g$ a la ecuación de Johnston. ....	92
<b>Figura 4.5:</b> Representación de la temperatura de transición vítrea, $T_g$ , frente la longitud media de secuencia ( $\langle n_1 \rangle$ ) de los copolímeros. ....	92
<b>Figura 4.6:</b> Cromatogramas de los copolímeros en tolueno. ....	93
<b>Figura 4.7:</b> Cromatogramas de los copolímeros en THF. ....	94
<b>Figura 4.8:</b> Dependencia del peso molecular con el volumen de elución en tolueno. ....	96
<b>Figura 4.9:</b> Dependencia del peso molecular con el volumen de elución en THF. ....	97
<b>Figura 4.10:</b> Distribuciones de peso molecular en THF. ....	97
<b>Figura 4.11:</b> Variación del radio de giro con el volumen de elución junto con la señal de RI de los copolímeros en TOL junto con la señal de C0 en THF. ....	98
<b>Figura 4.12:</b> Ley de escala de los copolímeros C4 y C7 en Tolueno. ....	99
<b>Figura 4.13:</b> Ley de escala del homopolímero C0 en THF. ....	99
<b>Figura 4.14:</b> Extrapolación a dimensiones sin perturbar para C4 en TOL. ....	100
<b>Figura 4.15:</b> Espectros de absorción de compuestos modelo tBBz y EtCz y homopolímeros en THF a 25 °C. ....	101
<b>Figura 4.16:</b> Espectros de varios copolímeros y del homopolímero (C11) en THF a 25 °C. ....	101
<b>Figura 4.17:</b> Espectros de excitación de los copolímeros en THF a 25°C. ....	102
<b>Figura 4.18:</b> Espectro de emisión del EtCz, VCz (C11) y varios copolímeros en disolución diluida de tolueno a 25°C, excitando a 294 nm. ....	103
<b>Figura 4.19:</b> Espectro de emisión del EtCz, y varios copolímeros en disolución diluida de MMA a 25°C, excitando a 294 nm. ....	104
<b>Figura 4.20:</b> Espectro de emisión del EtCz, y varios copolímeros en una matriz sólida de PMMA a temperatura ambiente, excitando a 294 nm. ....	104
<b>Figura 4.21:</b> Espectro de emisión del EtCz, VCz (C11) y varios copolímeros en disolución diluida de THF a 25°C, excitando a 257 nm. ....	105
<b>Figura 4.22:</b> Espectro de emisión del EtCz, VCz (C11) y varios copolímeros en PMMA a temperatura ambiente, excitando a 257 nm. ....	105
<b>Figura 4.23:</b> Representación de la relación ( $I_D/I_M$ ) frente a la longitud de secuencia media de unidades carbazol a 25 °C medida a las longitudes de onda del excímero de alta (375 nm) y baja energía (420 nm) en distintos disolventes. ....	107
<b>Figura 4.24:</b> Representación de la relación ( $I_D/I_M$ ) frente a la longitud de secuencia media de unidades tBBz a 25 °C medida a la longitudes de onda del excímero de alta energía (375 nm) en distintos disolventes. ....	108
<b>Figura 4.25:</b> Representación de la relación F. ....	109
<b>Figura 4.26:</b> Perfiles de decaimiento de fluorescencia para EtCz, C11 y copolímeros C8 y C4 en THF a 25°C ( $\lambda_{exc}$ = 294 nm, $\lambda_{em}$ = 350 nm). ....	110
<b>Figura 4.27:</b> Contribuciones de los componentes de los tiempos de vida en función de la longitud de secuencia media del monómero VCz ( $\langle n_1 \rangle$ ). ( $\lambda_{exc}$ = 294 nm, $\lambda_{em}$ = 350 nm). ....	111
<b>Figura 4.28:</b> Espectros de anisotropía de emisión de fluorescencia para EtCz y varios copolímeros en la matriz sólida de PMMA. ....	115
<b>Figura 4.29:</b> (izquierda) Anisotropía media, $\langle r \rangle$ , en función de la longitud de secuencia media para los copolímeros C1-C11, $\langle n_1 \rangle$ , en la matriz sólida de PMMA. (derecha) Desplazamiento del ángulo $\beta$ entre los momentos de transición de la absorción y la emisión relativos a EtCz. ....	115
<b>Figura 4.30:</b> Decaimiento de la intensidad de fluorescencia para C4 a las distintas concen-	

traciones de desactivador.....	116
<b>Figura 4.31:</b> Representación de Stern–Volmer de $\langle \tau \rangle / \langle \tau_0 \rangle$ en función de $[\text{CCl}_4]$ para EtCz y los copolímeros C1-C11 en THF a 25°C, excitando al grupo Cz (294 nm) y registrando la emisión a 350 nm. ....	117
<b>Figura 4.32:</b> Representación de Stern–Volmer de $\langle \tau \rangle / \langle \tau_0 \rangle$ en función de $[\text{CCl}_4]$ para EtCz y los copolímeros C1-C11 en THF a 25°C, excitando al grupo Cz (294 nm) y registrando la emisión a 375 nm. ....	117
<b>Figura 4.33:</b> Coeficiente de migración de la energía del estado excitado, $\Lambda_m$ , para los copolímeros excitando a 294 nm y registrando la emisión a 350 y 375 nm.....	118
<b>Figura 4.34:</b> Distancia a la que la energía puede migrar, $\langle L_m \rangle$ , para los copolímeros excitando a 294 nm y registrando la emisión a 350 y 375 nm. ....	118
<b>Figura 4.35:</b> Conformaciones que cumplen con los requerimientos de formación de excímero por solapamiento parcial y total entre los grupos Cz. ....	123
<b>Figura 4.36:</b> Valores promedio de $p_R$ para la transferencia de Förster Cz→Cz para varios valores de $R_0$ , en función de n de los fragmentos iso- y sindiotáctico de copolímero.. ....	124
<b>Figura 4.37:</b> Valores promedio de $\kappa^2 p_R$ para la transferencia de Förster Cz(1)-Cz(m) para varios valores de $R_0$ , y para todas las interacciones posibles entre las seis unidades monoméricas centrales de los fragmentos iso- y sindiotácticos de homopolímero de Cz. ....	125
<b>Figura 4.38:</b> Eficiencia del proceso de transferencia de energía electrónica Cz → Cz ( $\Phi_{ET}$ ) en función de m para el valor experimental de $R_0$ en los fragmentos iso- y sindiotáctico de homopolímero de Cz.....	125
<b>Figura 4.39:</b> Valores promedio de $p_R$ y $\kappa^2 p_R$ para la transferencia de Förster Cz→Cz para varios valores de $R_0$ , en función de n de los fragmentos iso- y sindiotáctico de copolímero.....	126
<b>Figura 4.40:</b> Eficiencia del proceso de transferencia de energía Cz→Cz ( $\Phi_{ET}$ ) en función de n para el valor experimental de $R_0$ en los fragmentos iso- y sindiotáctico de copolímero.....	127
<b>Figura 4.41:</b> Variación de la composición copolimérica (F) con la composición de alimentación (f) para el copolímero Poli [(N-vinil carbazol)-co-(4-bifenilo de vinilo)].. ....	129
<b>Figura 4.42:</b> Termogramas obtenidos por DSC de los copolímeros Poli [(N-vinil carba-zol)-co-(4-bifenilo de vinilo)]. ....	130
<b>Figura 4.43:</b> Resultados experimentales de $T_g$ para los copolímeros, junto con los ajustes obtenidos a partir de las ecuaciones de Flory-Fox , Gordon-Taylor y Kwei. ....	132
<b>Figura 4.44:</b> Ajuste de los datos experimentales de $T_g$ a la ecuación de Johnston.....	132
<b>Figura 4.45:</b> Representación de las temperaturas de transición vítrea frente la longitud media de secuencia ( $\langle n_1 \rangle$ ) de los copolímeros. ....	133
<b>Figura 4. 46:</b> Señal RI de los cromatogramas de los copolímeros en tolueno. ....	134
<b>Figura 4. 47:</b> Señal RI de los Cromatogramas de los copolímeros en THF. ....	134
<b>Figura 4.48:</b> Dependencia del peso molecular con el volumen de elución en THF. ....	136
<b>Figura 4.49:</b> Dependencia del peso molecular con el volumen de elución en tolueno.....	136
<b>Figura 4.50:</b> Distribuciones de peso molecular de los copolímeros en tolueno.....	137
<b>Figura 4.51:</b> Variación del radio de giro con el volumen de elución junto con la señal de RI de los copolímeros en TOL.....	138
<b>Figura 4.52:</b> Variación del radio de giro con el volumen de elución junto con una señal MALS (90°) de los copolímeros en THF.....	139
<b>Figura 4.53:</b> Ley de escala para N5 en tolueno. ....	139

<b>Figura 4.54:</b> Extrapolación a condiciones sin perturbar para N1 y N2 en TOL. ....	140
<b>Figura 4.55:</b> Espectros de absorción de los compuestos modelo BPh y EtCz y homopolímeros en THF a 25 °C. ....	141
<b>Figura 4.56:</b> Espectros de varios copolímeros y del compuesto modelo EtCz en THF a 25 °C. ....	141
<b>Figura 4.57:</b> Espectros de excitación de los copolímeros en THF a 25°C. ....	142
<b>Figura 4.58:</b> Espectro de emisión del EtCz, VCz (N10) y varios copolímeros en disolución diluida de PMMA a 25°C, excitando a 294 nm. ....	142
<b>Figura 4.59:</b> Espectro de emisión del EtCz, VCz (N10) y varios copolímeros en disolución diluida de THF a 25°C, excitando a 257 nm. ....	143
<b>Figura 4.60:</b> Espectro de emisión del EtCz, VCz (N10) y varios copolímeros en disolución diluida de tolueno a 25°C, excitando a 257 nm. ....	144
<b>Figura 4.61:</b> Representación de la relación ( $I_D/I_M$ ) frente a la longitud de secuencia media de unidades carbazol a 25 °C. ....	145
<b>Figura 4.62:</b> Representación de la relación F definido como $(I_D/I_M)_{420}/(I_D/I_M)_{375}$ frente a la longitud de secuencia media obtenida. ....	146
<b>Figura 4.63:</b> Perfiles de decaimiento de fluorescencia para EtCz y algunos copolímeros en THF a 25°C ( $\lambda_{exc}=294$ nm, $\lambda_{em}=375$ nm). ....	148
<b>Figura 4.64:</b> Contribuciones de los componentes de los tiempos de vida obtenidos del análisis de los decaimientos en función de la longitud de secuencia media del monómero VCz ( $\langle n_1 \rangle$ ). ( $\lambda_{exc}=294$ nm, $\lambda_{em}=375$ nm). ....	148
<b>Figura 4.65:</b> Espectro de anisotropía de emisión de fluorescencia para EtCz y varios copolímeros en la matriz sólida de PMMA a temperatura ambiente excitando a 294 nm. ....	150
<b>Figura 4.66:</b> Espectro de anisotropía de excitación de fluorescencia obtenido recogiendo la emisión a 365 nm. ....	150
<b>Figura 4.67:</b> (izquierda) Anisotropía media, $\langle r \rangle$ , en función de la longitud de secuencia media para los copolímeros N1-N10, $\langle n_1 \rangle$ , en la matriz sólida de PMMA. (derecha) Desplazamiento del ángulo $\beta$ entre los momentos de transición de la absorción y la emisión ( $\Delta\beta$ , grados), relativos a EtCz. ....	151
<b>Figura 4.68:</b> Decaimiento de la intensidad de fluorescencia para N5 a las distintas concentraciones de desactivador. ....	152
<b>Figura 4.69:</b> Representación de Stern–Volmer, $\langle \tau \rangle / \langle \tau_0 \rangle$ , at 25°C en función de la concentración de CCl <sub>4</sub> (desactivador), para EtCz y los copolímeros en THF, excitando al grupo Cz (294 nm) y registrando al emisión a 375 nm. ....	152
<b>Figura 4.70:</b> Representación de Stern–Volmer, $\langle \tau \rangle / \langle \tau_0 \rangle$ , at 25°C en función de la concentración de CCl <sub>4</sub> (desactivador), para EtCz y los copolímeros en THF, excitando al grupo Cz (294 nm) y registrando al emisión a 390 nm. ....	153
<b>Figura 4.71:</b> Energía del estado singlete, $\Lambda_m$ , para los copolímeros excitando a 294 nm y registrando la emisión a 350 y 375 nm. ....	154
<b>Figura 4.72:</b> distancia a la que la energía puede migrar, $\langle L_m \rangle$ , para los copolímeros excitando a 294 nm y registrando la emisión a 350 y 375 nm. ....	154
<b>Figura 4.73:</b> Conformaciones que cumplen con los requerimientos de formación de excímero intramolecular por solapamiento parcial para la forma sintiotáctica del fragmento n=2, 2S (a) y por solapamiento total entre los grupos Cz para la forma isotáctica del n=1, 1I (b). ....	156
<b>Figura 4.74:</b> Valores promedio de $p_R$ y $\kappa^2 p_R$ para la transferencia de Förster Cz-a-Cz para varios	

valores de $R_0$ , en función de n de los fragmentos iso- y sindiotático de copolímero.....	157
<b>Figura 4.75:</b> Eficiencia del proceso de transferencia de energía $Cz \rightarrow Cz$ ( $\Phi_{ET}$ ) en función de n para el valor experimental de $R_0$ en los fragmentos iso- y sindiotático de copolímero.....	158

## 7. BIBLIOGRAFÍA

---





1. Winiarz, J.G., et al., *Photogeneration, charge transport, and photoconductivity of a novel PVK/CdS-nanocrystal polymer composite*. Chemical Physics, 1999. **245**(1-3): p. 417-428.
2. Zhong, B.T., *Molecular Materials for Electronic and Optics, Chapter 3*. 2003.
3. Moerner, W.E., A. Grunnet-Jepsen, and C.L. Thompson, *Photorefractive polymers*. Annu. Rev. Mater. Sci., 1997. **27**: p. 585-623.
4. Alger, M.S.M., *Polymer Science Dictionary*. 1989: Elsevier, NY.
5. Guillet, J., *Polymer Photophysics and Photochemistry*. 1985, Cambridge Univ. Press: Cambridge. p. 328.
6. Roberts, A. and I. Soutar, *Polymer Photophysics: Luminescence, Energy Migration and Molecular Motion in Synthetic Polymers*. 1985, D. Phillips, Ed., Chapman and Hall: New York. p. cap. 5.
7. Solaro, R., et al., *Polymer Photophysics: Luminescence, Energy Migration and Molecular Motion in Synthetic Polymers*. 1985, D. Phillips, Ed., Chapman and Hall: New York. p. cap. 8.
8. Soutar, I. and D. Phillips, *Photophysical and Photochemical Tools in Polymer Science (NATO ASI Ser. C 182)*. 1986, Winnik, M.A., Ed., Dordrecht: Reidel. p. 97.
9. Hoegl, H., *Photoelectric effects in polymers and their sensitization by dopants*. J. Phys. Chem., 1965. **69**(3): p. 755-66.
10. Hoegl, H., O. Sus, and W. Neugebauer, *Photoconducting materials*. 1959.
11. Nie, D., et al., *Energy transfer pathways in the carbazole functionalized [small beta]-diketonate europium complexes*. New Journal of Chemistry, 2007. **31**(9): p. 1639-1646.
12. Jiang, W., et al., *High-triplet-energy tri-carbazole derivatives as host materials for efficient solution-processed blue phosphorescent devices*. Journal of Materials Chemistry. **21**(13): p. 4918-4926.
13. Aly, S.M., et al., *Intrachain Electron and Energy Transfers in Metal Diynes and Polyynes of Group 10~11 Transition Elements Containing Various Carbazole and Fluorene Hybrids*. Macromolecules, 2009. **42**(18): p. 6902-6916.
14. Cao, W., et al., *Synthesis, optical and electroluminescent properties of novel polyfluorene/carbazole-based conjugated polyelectrolytes and their precursors*. Frontiers of Optoelectronics in China, 2008. **1**(3): p. 299-304.
15. Tsutsumi, N. and M. Yamamoto, *Threshold reduction of a tunable organic laser using effective energy transfer*. J. Opt. Soc. Am. B, 2006. **23**(5): p. 842-845.
16. Burroughes, J.H., et al., *Light-emitting diodes based on conjugated polymers*. Nature (London), 1990. **347**(6293): p. 539-41.
17. Meerholz, K., et al., *A photorefractive polymer with high optical gain and diffraction efficiency near 100%*. Nature (London), 1994. **371**(6497): p. 497-500.
18. Grazulevicius, J.V., et al., *Carbazole-containing polymers: synthesis, properties and applications*. Prog. Polym. Sci., 2003. **28**(9): p. 1297-1353.
19. Scott, J.C., L.T. Pautmeier, and W.E. Moerner, *Photoconduction and photorefraction in molecularly doped polymers*. Synthetic Metals, 1993. **54**(1-3): p. 9-19.

20. Reucroft, P.J., *Sensitization of Photoconduction in Polymers*. Polymer-Plastics Technology and Engineering, 1975. **5**(2): p. 199-226.
21. Kolarz, B.N., M. Wojaczynska, and J. Pielichowski, *Porous copolymers of N-vinylcarbazole and divinylbenzene*. Angew. Makromol. Chem., 1991. **192**: p. 27-34.
22. Pielichowski, J., et al., *Thermal properties of methyl methacrylate-N-vinylcarbazole copolymers*. Thermochim. Acta, 1985. **94**(2): p. 367-78.
23. Pielichowski, J., B. Kolarz, and E. Trebacz, *Thermal properties of N-vinylcarbazole-divinylbenzene macroporous copolymers*. J. Therm. Anal., 1988. **33**(4): p. 1129-33.
24. Stolka, M. and D.M. Pai, *Polymers with photoconductive properties*. Adv. Polym. Sci., 1978. **29**: p. 1-45.
25. Marcelo, G., et al., *Analysis of the Secondary Structure of Random Copolymers by a Combination of Fluorescence and Molecular Dynamics Methods. Application to Polyphosphazenes Containing Phenoxy and Binaphthoxy Groups*. Macromolecules, 2006. **39**(2): p. 877-885.
26. Granstrom, M., *Novel polymer light-emitting diode designs using poly(thiophenes)*. Polym. Adv. Technol., 1997. **8**(7): p. 424-430.
27. Medina, B.M., *Memoria de Tesis Doctoral*, in Instituto de Ciencia Molecular. 2004: Valencia, España.
28. de Silva, A.P., et al., *Signaling recognition events with fluorescent sensors and switches*. Chem. Rev. (Washington, D. C.), 1997. **97**(5): p. 1515-1566.
29. Gallego, J., F. Mendicuti, and W.L. Mattice, *Energy migration in poly(N-vinyl carbazole) and its copolymers with methyl methacrylate: Fluorescence polarization, quenching, and molecular dynamics*. J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys., 2003. **41**(14): p. 1615-1626.
30. Gallego, J., et al., *Configurations conducive to the formation of intramolecular excimers in poly(N-vinyl carbazole) and its copolymers*. J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys., 2001. **39**(12): p. 1272-1281.
31. Gatica, N., G. Marcelo, and F. Mendicuti, *Fluorescence and molecular dynamics to study the intramolecular energy transfer in N-vinylcarbazole/styrene copolymers of different molar compositions*. Polymer, 2006. **47**(21): p. 7397-7405.
32. Sanz, A. and F. Mendicuti, *Excimers in dilute solutions of N-vinyl carbazole/styrene copolymers of different molar compositions*. Polymer, 2002. **43**(23): p. 6123-6130.
33. Patton, E.V., *Size Exclusion Chromatography (cap. 7)*, in *Physical Methods of Chemistry, 2nd Ed. Vol. 111B: Determination of Chemical Composition and Molecular Structure, Pt. B*, B.B. Rossiter and J.F. Hamilton, Editors. 1989, John Wiley and Sons. p. 971 pp.
34. Craver, C.D., S. American Chemical Society. Macromolecular, and G. American Chemical Society. National Meeting : Atlanta, *Polymer characterization : spectroscopic, chromatographic, and physical instrumental methods / Clara D. Craver, editor*. Advances in chemistry series ; 203. 1983, Washington, D.C. :: American Chemical Society.
35. Craver, C.D., C.E. Carraher, Jr., and Editors, *Applied Polymer Science: 21st Century*. 2000: Pergamon Press. 1042 pp.
36. Rabek, J.F., *Experimental Methods in Polymer Chemistry: Physical Principles and*

- Application*. 1980: Wiley. 861 pp.
37. Grubisic, Z., P. Rempp, and H. Benoit, *A universal calibration for gel permeation chromatography*. J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys., 1996. **34**(10): p. 1707-1714.
  38. Bravo, J., M.P. Tarazona, and E. Saiz, *Dilute-solution characterization of poly(dihexoxyphosphazene)*. Macromolecules, 1991. **24**(14): p. 4089-93.
  39. Bravo, J., M.P. Tarazona, and E. Saiz, *Molecular characterization of poly[bis(2-naphthoxy)phosphazene] by phosphorus-31 NMR, viscometry, light scattering, and size exclusion chromatography*. Macromolecules, 1992. **25**(21): p. 5625-31.
  40. Saiz, E. and M.P. Tarazona, *Size-exclusion chromatography using dual detection*. Chem. Educ., 2000. **5**(6): p. 324-329.
  41. Haken, J.K., *Strategies in size exclusion chromatography, edited by Martin Potschka and Paul L. Dublin*. J. Chromatogr., A, 1997. **779**(1 + 2): p. 373-374.
  42. Trathnigg, B., *Determination of MWD and chemical composition of polymers by chromatographic techniques*. Prog. Polym. Sci., 1995. **20**(4): p. 615-50.
  43. Huglin, M.b. and Editor, *Light Scattering from Polymer Solutions*. Vol. 20. 1972, London: Academic Press. 886 pp.
  44. Horta Zubiaga, A., *Macromoléculas*. 1ª ed, ed. UNED. 1982, Madrid. 976 pgs.
  45. Wyatt, P.J., *Light scattering and the absolute characterization of macromolecules*. Anal. Chim. Acta, 1993. **272**(1): p. 1-40.
  46. Burdalo, J., et al., *A simple method to determine unperturbed dimensions of polymers using size exclusion chromatography and multiangle light scattering*. Polymer, 1999. **41**(4): p. 1615-1620.
  47. Laguna, M.T.R., et al., *Solution Properties of Poly(N-vinylcarbazole) and Its Copolymers with Methyl Methacrylate*. Macromolecules, 2002. **35**(20): p. 7782-7790.
  48. Laguna, M.T.R., et al., *Polymer characterization by size-exclusion chromatography with multiple detection*. J. Chromatogr., A, 2001. **919**(1): p. 13-19.
  49. De Gennes, P.G., *Scaling Concepts in Polymer Physics*. 1979: Cornell Univ. Press. 324 pp.
  50. Flory, P.J., *Statistical Mechanics of Chain Molecules*. 1969: Interscience. 432 pp.
  51. Fixman, M., *Excluded volume in polymer chains*. J. Chem. Phys., 1955. **23**: p. 1656-9.
  52. Yamakawa, H., *Modern Theory of Polymer Solutions*. 1971, New York: Harper and Row. 419 pp.
  53. Lakowicz, J.R., *Principles of Fluorescence Spectroscopy, 3rd edition*. 2006: Springer.
  54. Spies, C. and R. Gehrke, *Time-Resolved Fluorescence Measurements on Poly(ethylene naphthalene-2,6-dicarboxylate)*. Macromolecules, 1997. **30**(6): p. 1701-1710.
  55. Guillet, J., *Polymer Photophysics and Photochemistry: An Introduction to the Study of Photoprocesses in Macromolecules*. 1985: Cambridge University Press. 391 pp.
  56. Phillips, D. and Editor, *Polymer Photophysics: Luminescence, Energy Migration, and Molecular Motion in Synthetic Polymers*. 1985: Chapman and Hall. 437 pp.
  57. Winnik, M.A.E., *Photophysical and Photochemical Tools in Polymer Science: Conformation, Dynamics, Morphology (NATO ASI Series D)*. 1986: Pu. Reidel, Co., Dordrecht.
  58. Hoyle, C.E., J.M. Torkelson, and Editors, *ACS Symposium Series, Vol. 358: Photophysics of Polymers. [Developed from a Symposium at the 192nd Meeting of the American Chemical Society, Anaheim, Calif., September 7-12, 1986]*. 1987: American Chemical

- Society. 531 pp.
59. Allen, N.S. and Editor, *Developments in Polymer Photochemistry*, Vol. 1. 1980: Appl. Sci. Publ. Ltd. 223 pp.
  60. Zhou, B., et al., *Luminescence Polarization Spectroscopy Study of Functionalized Carbon Nanotubes in a Polymeric Matrix*. J. Phys. Chem. B, 2006. **110**(7): p. 3001-3006.
  61. Chakraborty, A., S. Kar, and N. Guchhait, *Photoinduced intramolecular charge transfer (ICT) reaction in trans-methyl p-(dimethylamino) cinnamate: A combined fluorescence measurement and quantum chemical calculations*. Chem. Phys., 2006. **320**(2-3): p. 75-83.
  62. Birks, J.B., *Photophysics of Aromatic Molecules (Wiley Monographs in Chemical Physics)*. 1970: Wiley-Interscience. 704 pp.
  63. Rabeck, J.F.E., *Mechanisms of Photophysical Processes and Photochemical Reactions in Polymers: Theory and Applications*. 1987: John Wiley & Sons. Chichester.
  64. Clements, J.H. and S.E. Webber, *Fluorescence Quenching Kinetics of Anthracene Covalently Bound to Poly(Methacrylic Acid): Midchain Labeling*. J. Phys. Chem. A, 1999. **103**(15): p. 2513-2523.
  65. Itoh, Y., S.E. Webber, and M.A.J. Rodgers, *Photon harvesting vinylphenanthrene-methacrylic acid polymers: singlet-state migration and trapping*. Macromolecules, 1989. **22**(6): p. 2766-75.
  66. Webber, S.E., P.E. Avots-Avotins, and M. Deumie, *Fluorescence quenching and singlet energy migration in poly(2-vinylnaphthalene) and poly(N-vinylcarbazole)*. Macromolecules, 1981. **14**(1): p. 105-10.
  67. Yatsue, T., M. Matsuda, and T. Miyashita, *Polymer Langmuir-Blodgett films containing photofunctional groups. 5. Electron-transfer quenching of carbazole chromophore incorporated in polymer monolayers by pyridinium quenchers*. J. Phys. Chem., 1992. **96**(25): p. 10125-9.
  68. Gryczynski, I., et al., *End-to-end distance distributions of flexible molecules from steady state fluorescence energy transfer and quenching-induced changes in the Foerster distance*. Chem. Phys. Lett., 1988. **145**(5): p. 439-46.
  69. Naumann, W., *Fluorescence quenching by reversible excimer formation: Kinetic study on the basis of generalized, non-Markovian rate equations*. J. Chem. Phys., 1999. **111**(6): p. 2414-2422.
  70. Weller, W.A., *Phys. Chem.*, 1970. **69**: p. 183.
  71. Klöpffer, W., *Organic Molecular Photochemistry*, ed. J.B. Birks. Vol. 1. 1973, London: Wiley.
  72. Bokobza, L. and L. Monnerie, *Dynamics of macromolecular chains. Excimer formation of poly( $\beta$ -methylstyrenes) in solution*. Polymer, 1981. **22**(2): p. 235-9.
  73. Cram, D.J. and H. Steinberg, *Macro rings. I. Preparation and spectra of the paracyclophanes*. J. Am. Chem. Soc., 1951. **73**: p. 5691-5704.
  74. Frank, C.W. and L.A. Harrah, *Excimer formation in vinyl polymers. II. Rigid solutions of poly(2-vinylnaphthalene) and polystyrene*. J. Chem. Phys., 1974. **61**(4): p. 1526-41.
  75. Goldenberg, M., J. Emert, and H. Morawetz, *Intramolecular excimer study of rates of conformational transitions. Dependence on molecular structure and the viscosity of the medium*. J. Am. Chem. Soc., 1978. **100**(23): p. 7171-7.

76. Morawetz, H., *Some applications of fluorimetry to synthetic polymer studies*. Science (Washington, D. C.), 1979. **203**(4379): p. 405-10.
77. Chandross, E.A. and C.J. Dempster, *Intramolecular excimer formation and fluorescence quenching in dinaphthylalkanes*. J. Amer. Chem. Soc., 1970. **92**(12): p. 3586-93.
78. Himuro, S., *Fluorescence and viscometry studies of poly(4-hydroxystyrene) in solution*. Polym. J. (Tokyo), 1993. **25**(12): p. 1223-8.
79. Tsuchida, A., T. Ikawa, and M. Yamamoto, *Intrapolymer excimer formation solely with the full-overlap conformation in poly(2-vinylpyrene)*. Polymer, 1995. **36**(16): p. 3103-6.
80. Liu, G., *A kinetic description of diffusion-controlled intramolecular excimer formation and dissociation. 3. Effects of Gibbs free energy changes of excimer formation and sample imperfections*. Macromolecules, 1993. **26**(25): p. 6998-7003.
81. Salom, C., et al., *Viscosity dependence of the excimer to monomer fluorescence ratio. Cyclic and linear polysiloxanes*. Macromolecules, 1991. **24**(26): p. 6827-31.
82. Powell, R.C. and G. Blasse, *Energy transfer in concentrated systems*. Struct. Bonding (Berlin), 1980. **42**(Lumin. Energy Transfer): p. 43-96.
83. Förster, T., *Modern Quantum Chemistry, Istanbul Lectures, part III*, ed. O. Sinanoglu. 1965, New York , N. Y.: Academic Press.
84. Förster, T., *Comparative Effects of Radiation*, ed. K.-S.J.S. Burton M , Magee J C. 1960, New York: Wiley.
85. Förster, T., *Fluoreszenz Organische Verbindungen*, ed. V.R. Gottiengen. 1961.
86. Chryssomallis, G. and H.G. Drickamer, *High-pressure studies of poly(N-vinylcarbazole) excimer emission in polymer films*. J. Chem. Phys., 1979. **71**(12): p. 4817-23.
87. Levy, S.T. and S. Speiser, *Calculation of the exchange integral for short-range intramolecular electronic energy transfer in bichromophoric molecules*. J. Chem. Phys., 1992. **96**(5): p. 3585-93.
88. MacCallum, J.R., *Energy migration in poly(vinyl arenes)*. Eur. Polym. J., 1981. **17**(3): p. 209-12.
89. Roest, M.R., et al., *Identification of a totally charge separated state in completely rigid trichromophoric compounds*. Chem. Phys. Lett., 1994. **230**(6): p. 536-42.
90. Wang, Y.-C. and H. Morawetz, *Excimer fluorescence of polymers with aromatic substituents. 1. Dependence of excimer formation on polymer structure*. Makromol. Chem., 1975. **Suppl. 1**: p. 283-95.
91. Drake, J.M., J. Klafter, and P. Levitz, *Chemical and biological microstructures as probed by dynamic processes*. Science, 1991. **251**(5001): p. 1574-9.
92. Liu, G. and J.E. Guillet, *Application of the spectroscopic ruler to studies of the dimensions of flexible macromolecules. 4. Theoretical discussion of the effect of end-group diffusion*. Macromolecules, 1990. **23**(11): p. 2973-7.
93. Voltz, R., G. Laustriat, and A. Coche, *Energy transfer in aromatic liquids. I. Mechanism*. J. Chim. Phys., 1966. **63**(9): p. 1253-8.
94. Afanas'ev, V., et al., *The effect of optical radiation on the semiconductor conductivity in a thin-film ferroelectric-semiconductor structure*. Technical Physics Letters, 2004. **30**(6): p. 518-521.
95. Folliot, H., et al., *Two-photon-induced photoconductivity enhancement in semiconductor microcavities: a theoretical investigation*. J. Opt. Soc. Am. B, 2002.

- 19**(10): p. 2396-2402.
96. Skovgaard, P.M.W., et al., *Two-photon photoconductivity in semiconductor waveguide autocorrelators*. Optics Communications, 1998. **153**(1-3): p. 78-82.
  97. Tsujii, Y., et al., *Estimate of the stabilization energy of cation radicals formed in poly(N-vinylcarbazole) and its dimer model compounds by an ion radical transfer method*. Macromolecules, 1988. **21**(3): p. 665-70.
  98. Tsuchida, A., et al., *Hole Resonance among More Than Two Carbazole Chromophores in Poly(N-vinylcarbazole)*. Macromolecules, 1995. **28**(4): p. 1285-9.
  99. SYBYL 8.0, Tripos Associates: St. Louis, MO.
  100. Gelin, B., *Molecular Modeling of Polymer Structures and Properties*. 1994: Hanser/Gardner. 168 pp.
  101. Haile, J.M., *Molecular Dynamics Simulation: Elementary Methods*. 1997: Wiley. 489 pp.
  102. Tildesley, D.J., *Molecular simulation. A view from the bond*. Faraday Discuss., 1996. **100**(Atmospheric Chemistry: Measurements, Mechanisms and Models and a Celebration of Physical Chemistry): p. C29-C45.
  103. Allen, M.P. and D.J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids*. 1987: Oxford Univ. Press. 450 pp.
  104. Verlet, L., *Computer "experiments" on classical fluids. I. Thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules*. Phys. Rev., 1967. **159**(1): p. 98-103.
  105. Clark, M., R.D. Cramer, III, and O.N. Van, *Validation of the general purpose Tripos 5.2 force field*. J. Comput. Chem., 1989. **10**(8): p. 982-1012.
  106. Fox, T.G., Jr. and P.J. Flory, *Second-order transition temperatures and related properties of polystyrene. I. Influence of molecular weight*. J. Appl. Phys., 1950. **21**: p. 581-91.
  107. Gordon, M. and J.S. Taylor, *Ideal copolymers and the second-order transitions of synthetic rubbers. I. Noncrystalline copolymers*. J. Appl. Chem., 1952. **2**: p. 493-500.
  108. Barton, J.M., *Relation of glass transition temperature to molecular structure of addition copolymers*. J. Polym. Sci., Part C, 1970. **No. 30**: p. 573-97.
  109. Couchman, P.R. and F.E. Karasz, *A classical thermodynamic discussion of the effect of composition on glass-transition temperatures*. Macromolecules, 1978. **11**(1): p. 117-19.
  110. Johnston, N.W., *Sequence distribution-glass transition effects*. J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem., 1976. **C14**(2): p. 215-50.
  111. Hagiopol, C. and Editor, *Copolymerization: Toward a Systematic Approach*. 2000: Kluwer Academic/Plenum Publishers. 238 pp.
  112. Carmona, T., et al., *Characterization of N-vinyl carbazole/vinyl 4-tert-butyl-benzoate copolymers of several molar compositions: SEC, DSC and intramolecular excimers in dilute solutions*. Eur. Polym. J., 2010. **46**(8): p. 1796-1809.
  113. O'Connor, D.V., W.R. Ware, and J.C. Andre, *Deconvolution of fluorescence decay curves. A critical comparison of techniques*. J. Phys. Chem., 1979. **83**(10): p. 1333-43.
  114. Lakowicz, J.R., *Principles of fluorescence spectroscopy*. 3 ed. 2008, New York: Kluwer.
  115. MOPAC (AM1). p. Included in SYBYL 8.0 package.
  116. Brunel, Y., et al., *Program of minimization of the empirical energy of a molecule by a simple method*. Tetrahedron, 1975. **31**(8): p. 1075-91.
  117. Press, W.H., et al., *Numerical Recipes: The Art of Scientific Computing*. 1988, New York: Cambridge University press.

118. Fineman, M. and S.D. Ross, *Linear method for determining monomer reactivity ratios in copolymerization*. J. Polym. Sci., 1950. **5**: p. 259-62.
119. Kelen, T. and F. Tudos, *Analysis of the linear methods for determining copolymerization reactivity ratios. I. New improved linear graphic method*. J. Macromol. Sci., Chem., 1975. **A9**(1): p. 1-27.
120. Odian, G., *Principles of Polymerization, 4th Edition*. 2004, Wiley. p. 470-471.
121. Gaur, U., B.B. Wunderlich, and B. Wunderlich, *Heat capacity and other thermodynamic properties of linear macromolecules. VII. Other carbon backbone polymers*. J. Phys. Chem. Ref. Data, 1983. **12**(1): p. 29-63.
122. Pasquini, M., T.P. Melia, and A. Marchetti. *Thermal properties of some substituted poly(vinyl benzoates)*. 1975: Heyden.
123. Brar, A.S., et al., *Photophysical studies of copolymers of N-vinylcarbazole*. J. Appl. Polym. Sci., 2006. **100**(1): p. 372-380.
124. Hoyle, C.E., et al., *Time resolved fluorescence studies of poly(N-vinylcarbazole, poly(1-vinylnaphthalene), and 1,3-bis(N-carbazolyl)propane*. Macromolecules, 1978. **11**(2): p. 429-31.
125. Chiellini, E., et al., *Optically active vinyl polymers containing fluorescent groups. 8. Synthesis and properties of copolymers of N-vinylcarbazole and (-) -menthyl acrylate and (-) -menthyl methacrylate*. Macromolecules, 1980. **13**(6): p. 1654-60.
126. Davidson, K., et al., *Photophysics of carbazole-containing systems. 1. Dilute solution behavior of poly(N-vinylcarbazole) and N-vinylcarbazole/methyl acrylate copolymers*. J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys., 1997. **35**(6.): p. 963-978.
127. Skilton, P.F., R. Sakurovs, and K.P. Ghiggino, *Energy migration and excimer formation in a vinyl carbazole-fumaronitrile copolymer*. Polym. Photochem., 1982. **2**(6): p. 409-18.
128. Grazulevicius, J.V., I. Soutar, and L. Swanson, *Photophysics of Carbazole-Containing Systems. 3 Fluorescence of Carbazole-Containing Oligoethers in Dilute Solution*. Macromolecules, 1998. **31**(15): p. 4820-4827.
129. Berlman, I.B., *Handbook of Fluorescence Spectra of Aromatic Molecules. 2nd ed.* 1971: Academic. 473 pp.
130. Berlman, I.B., *Energy Transfer Parameters of Aromatic Compounds*. 1973: Academic. 448 pp.
131. Johnson, G.E., *A spectroscopic study of carbazole by photoselection*. J Phys Chem, 1974. **78**(15): p. 1512-21.
132. Platt, J.R., *Classification of spectra of cata-condensed hydrocarbons*. J. Chem. Phys., 1949. **17**(5): p. 484-95.
133. Bravo, J., et al., *Intramolecular energy transfer in compounds with two 1-pyrenoate groups separated by methylene spacers*. J. Fluoresc., 1996. **6**(1): p. 41-50.
134. Martin, O., et al., *Intramolecular energy transfer in naphthalene-containing polymers: molecular dynamics simulations for trichromophoric model compounds of polyesters derived from 2,6-naphthalene dicarboxylic acid and aliphatic glycols*. Comput. Theor. Polym. Sci., 1998. **7**(3/4): p. 149-157.
135. Vandendriessche, J., et al., *Configurational and conformational aspects in the excimer formation of bis(carbazoles)*. J. Am. Chem. Soc., 1984. **106**(26): p. 8057-64.
136. Sanchez-Camacho, A., et al., *Intramolecular energy transfer in naphthalene-containing*



---

*polyesters: experiment and simulation for model compounds derived from five aliphatic dicarboxylic acids and 2-hydroxynaphthalene. J. Fluoresc., 1997. 7(2): p. 113-120.*

137. Mendicuti, F., et al., *Intramol energy transfer in polyesters and model compounds containing anthracene and naphthalene groups separated by methylene and oxyethylene spacers. Polym. Int., 1995. 36(2): p. 137-46.*
138. Kwei, T.K., *The effect of hydrogen bonding on the glass transition temperatures of polymer mixtures. J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed., 1984. 22(6): p. 307-13.*
139. Goh, S.H. and K.S. Siow, *Miscibility of poly(p-vinyl phenol) with polymethacrylates. Polymer Bulletin, 1987. 17(5): p. 453-458.*
140. Heller, J. and J. Moacanin, *Characterization of some vinylaromatic polymers by gel permeation chromatography. J. Polym. Sci., Part B, 1968. 6(8): p. 595-7.*